

# Problematika chování popílků z metalurgického zpracování olova v půdním prostředí

Problematic of behaviour of APC residues from metallurgical recycling of Pb  
in soil environment

Rigorózní práce

Mgr. Růžena Vrtišková

Praha 2010

## ABSTRAKT

Popílký z metalurgického zpracování Pb patří k hlavním zdrojům kontaminace půd v okolí hutních závodů. Při prováděném sádkovém loužícím experimentu bylo simulováno půdní prostředí a zjišťovány jednotlivé loužící charakteristiky reagujících popílků. Půdní prostředí představovaly roztoky nízkomolekulárních organických kyselin o 500  $\mu\text{M}$  koncentraci. Experiment byl proveden v časové horizontu 168 hodin v poměru pevná fáze/roztok = 1/10 a to v roztocích kyselin octové, šťavelové a citrónové.

Ve výluzích kyseliny octové, šťavelové byly změřeny vysoké koncentrace uvolněných těžkých kovů (Pb, Cd a Zn). U výluhu kyseliny citrónové bylo naopak množství vyluhovaných kovů nižší a to z důvodu vyššího pH roztoku, které je hlavním činitelem řídící vyluhovatelnost. Na základě výpočtu programu PHREEQC-2 byl zjištěn minoritní podíl organických sloučenin ve výluhu u Pb i Cd (hodnoty se řádově pohybují okolo 0,1 - 2,1%). Překvapivě vysoký podíl tvoří naopak sloučeniny ZnCitrát<sup>-</sup> (13,21 – 44,12%) či CuCitrát (60,05 – 74,17%), které se budou snadno vázat na pozitivně nabitě oxyhydroxidy železa či organické látky a omezí tak svoji mobilitu v půdním horizontu. Nově vznikající pevná nerozpustná sloučenina Pb a kyselin šťavelové a octové (šťavelan a octan olovnatý) může být jedním z dalších způsobů, jak imobilizovat Pb v půdních podmínkách bohatých na nízkomolekulární organické kyseliny. Olovo a Cd se v roztocích vyskytuje hlavně ve formě mobilních síranových a chloridových komplexů.

## SUMMARY

Fly ashes from the metallurgical processing of Pb represent the main pollution source of soils in the vicinity of the smelters. The purpose of this thesis was to determine the leaching behaviour of the metallurgical fly ash in simulators of soil solutions – low-molecular-weight (LMW) organic acids. Batch leaching experiment was performed in the time span of 168 hours, at the solid-to-liquid ratio of 1/10 and in 500  $\mu\text{M}$  solutions of organic acids (acetate, oxalate and citrate).

In the leachate of acetate and oxalate were measured high concentration of heavy metals as Pb, Cd and Zn. Whereas the leaching efficiency of citrate was lower due to higher pH of suspensions, which is the main factor in this leaching process. According to the calculations using the PHREEQC-2 program the amount of Pb and Cd organic complexes in the leachate are minor (0,1 – 2,1%). Suprasing is the amount of organics complex of Zn and Cu ( $\text{ZnCitrate}^-$ ,  $\text{CuCitrate}^-$ ), which is expected to be less mobile due to sorption onto positively charged surface of hydrous ferric oxides and organic matter. As far as acetate and oxalate are concerned, Pb concentrations at the end of experiment are controlled by precipitation of solid Pb acetate and oxalate. This phenomenon can represent a key mechanism of Pb immobilisation in soil systems, in particular in rhizosphere, where the concentration of LMW organic acid is relatively high. Lead and Cd form in the leachate mobile chloro- and sulphate-complex.

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PRACHOVÉ POLUTANTY V OVZDUŠÍ .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Ekonomický pohled na problematiku .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Legislativa .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>POPÍLKY Z VYSOKOTEPLOTNÍCH PROCESŮ .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1</b>	<b>Metody kvantitativního a kvalitativního stanovení popílků .....</b>	<b>6</b>
<b>3.2</b>	<b>Zobrazovací metody .....</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>SEKUNDÁRNÍ ZPRACOVÁNÍ OLOVA .....</b>	<b>10</b>
<b>4.1</b>	<b>Produkce popílků při metalurgii olova .....</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>PROBLEMATIKA KONTAMINACE PŮD POPÍLKY .....</b>	<b>11</b>
<b>6</b>	<b>ORGANICKÉ LÁTKY V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ .....</b>	<b>17</b>
<b>6.1</b>	<b>Specifikace organických látek .....</b>	<b>17</b>
<b>6.2</b>	<b>Nízkomolekulární organické kyseliny (LMWOA – low molecular weight organic acids) .....</b>	<b>18</b>
<b>6.3</b>	<b>Výskyt nízkomolekulární organických kyselin v rostlinách a půdě .....</b>	<b>19</b>
<b>7</b>	<b>INTERAKCE KOVŮ S ORGANICKÝMI KYSELINAMI .....</b>	<b>22</b>
<b>7.1</b>	<b>Experimentální studium interakcí prvků a minerálních fází s organickými kyselinami v půdním prostředí .....</b>	<b>22</b>
<b>8</b>	<b>METODIKA .....</b>	<b>24</b>
<b>8.1</b>	<b>Pevná fáze .....</b>	<b>24</b>
<b>8.2</b>	<b>Experimentální protokol .....</b>	<b>24</b>
8.2.1	Příprava roztoků .....	24
8.2.2	Laboratorní experiment .....	25
<b>8.3</b>	<b>Analýza výluhů .....</b>	<b>25</b>
8.3.1	Analýza fyzikálně-chemických parametrů .....	25
8.3.2	Alkalinita .....	26
8.3.3	Anionty .....	26
8.3.4	Hlavní kationy a stopové prvky .....	26
8.3.5	Termodynamické modelování .....	27
<b>9</b>	<b>VÝSLEDKY .....</b>	<b>27</b>

<b>9.1</b>	<b>Fyzikálně-chemické parametry .....</b>	<b>27</b>
9.1.1	Změny pH a Eh během loužení .....	27
9.1.2	Konduktivita a teplota .....	28
9.1.3	Alkalinita .....	28
<b>9.2</b>	<b>Uvolňování prvků do výluhu .....</b>	<b>29</b>
<b>9.3</b>	<b>Termodynamické modelování .....</b>	<b>36</b>
9.3.1	Speciace prvků v roztoku .....	36
9.3.2	Saturační indexy vybraných fází .....	43
<b>10</b>	<b>DISKUSE .....</b>	<b>48</b>
<b>10.1</b>	<b>Rozpouštění fází popílků v organickém prostředí.....</b>	<b>48</b>
10.1.1	Podrobné charakteristiky: .....	49
<b>10.2</b>	<b>Speciace a precipitace jednotlivých fází během loužení.....</b>	<b>52</b>
<b>10.3</b>	<b>Důsledky vyluhování popílků v půdním prostředí .....</b>	<b>53</b>
<b>11</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>55</b>
<b>12</b>	<b>PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>56</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ V TEXTOVÉ ČÁSTI

- Obr. 1.** Poplatky za znečišťování ovzduší uvedené na internetových stránkách Kovohutí Příbram.
- Obr. 2.** Difraktogram zobrazující obsah jednotlivých složek v podpovrchovém horizontu lesní půdy kontaminované imisemi z metalurgie Pb.
- Obr. 3.** Obrázky sférických částic odebrané z humusového horizontu z okolí kovohutí v Kanadě zachycené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.
- Obr. 4.** Fotografie popílků z uhelné elektrárny při použití zobrazení transmisní elektronovou mikroskopií.
- Obr. 5.** Schéma procesu zachytu spalin v provozu hutě na sekundární zpracování Pb.
- Obr. 6.** Historický vývoj emisí a produkce Pb v Příbrami.
- Obr. 7.** Schéma extrakce PBASE, která se skládá ze čtyř kroků (E1-E4).
- Obr. 8.** Schematické znázornění sekvenční extrakce podle autorů Adamo et al. (2002).
- Obr. 9.** Koncentrace Pb ve studovaných půdních profilech v oblasti Příbrami.
- Obr. 10.** Schéma tvorby bi- a polynukleárních komplexů na povrchu oxyhydroxidů.
- Obr. 11.** Schématické vyjádření hlavních toků organických kyselin probíhajících v rhizosféře.
- Obr. 12.** Množství uvolněného Al z půdy při různých pH a vlivu různých nízkomolekulárních organických kyselin.
- Obr. 13.** Změny pH a Eh při loužícím experimentu.
- Obr. 14.** Změny alkalinity při loužícím experimentu.
- Obr. 15.** Vývoj koncentrace kationů (Zn, Pb) ve výluhu během experimentu.
- Obr. 16.** Vývoj koncentrace kationů (Cu, Cd) ve výluhu během experimentu.
- Obr. 17.** Vývoj koncentrace kationů (As, Sb) ve výluhu během experimentu.
- Obr. 18.** Vývoj koncentrace chloridů a síranů ve výluhu během experimentu.
- Obr. 19.** Speciace jednotlivých kontaminantů Zn ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 20.** Speciace jednotlivých kontaminantů Pb ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 21.** Speciace jednotlivých kontaminantů Cu ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 22.** Speciace jednotlivých kontaminantů Cd ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 23.** Vývoj saturačních indexů pro šťavelan olovnatý ( $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ) a octan olovnatý ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ).
- Obr. 24.** Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným Pb - minerálním fázím.
- Obr. 25.** Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným minerálním fázím.

## SEZNAM TABULEK V TEXTOVÉ ČÁSTI

**Tab. 1.** Srovnání jemných a hrubých částic.

**Tab. 2.** Složení popílku z různých mineralogických fází získané metodou RTG difrakce.

**Tab. 3.** Chemické složení popílků.

**Tab. 4.** První disociační konstanty (pKa) a vzorce nízkomolekulárních organických kyselin.

**Tab. 5.** Indikované obsahy některých nízkomolekulárních kyselin v půdních roztocích s různými půdními typy.

**Tab. 6.** Mineralogické složení popílku.

**Tab. 7.** Hodnoty pH, Eh a konduktivita jednotlivých loužících roztoků.

**Tab. 8.** Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu šřavelanu olovnatého ( $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ).

**Tab. 9.** Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu octanu olovnatého ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ).

**Tab. 10.** Porovnání mineralogického složení popílku a jeho pevné fáze z výluhu v deionizované vodě a nízkomolekulárních organických kyselinách po 168 hod loužení na základě RTG difrakce a Rietveldovy analýzy (v %).

## SEZNAM PŘÍLOH

**Příloha I.** Ettler, V., Vrtišková, R., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T., Drahot, P. (2009): Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids – Simulators of rhizospheric soil solutions. J. Hazard, Mater., **170**, 1264-1268.



# 1 ÚVOD

Za nejvíce ohrožené oblasti ve smyslu životního prostředí považujeme ty, které se nacházející v blízkosti průmyslových areálů jako jsou továrny, spalovny, elektrárny, či centra velkých aglomerací, kde se hromadí potenciální zdroje znečištění a produkce polutantů do ovzduší je zde největší. K jednomu z významným zdrojům znečištění patří popílký z metalurgického zpracování sekundárních zdrojů olova, které jsou podle zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech a vyhlášky MŽP č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví Katalog odpadů, zařazeny do skupiny velmi nebezpečných odpadů. Nebezpečnost těchto jemnozrnných částic tkví ve vysokém obsahu nebezpečných kontaminantů, především těžkých kovů (Pb, As, Cd, Sb, Zn a Cu), které se v půdách mohou uvolňovat do okolního prostředí. Z geochemického hlediska je důležité znát, jaká je reaktivita uvolňování kontaminantů z popílku do půdního prostředí, neboť právě popílký jsou hlavním zdrojem kontaminace půd v okolí hutních závodů (Ettler et al., 2004).

Podle Státního zdravotního ústavu je lidské zdraví ohrožováno při vdechnutí popílků. Jeho nebezpečnost spočívá zejména v jemné frakci ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ), která může proniknout až do plic. Nebezpečné je i požití těchto látek, které jsou po proniknutí do půdního prostředí schopny se navázat do potravního řetězce. V lidském těle se pak tyto sloučeniny těžkých kovů ukládají hlavně v měkkých tkáních, kde mohou být příčinou některých zdravotních komplikací (Státní zdravotní ústav, 1995, Basta a Gradwohl, 2000).

Cílem této práce je snaha popsat problematiku rozpouštění popílku z metalurgických procesů v půdním prostředí na kontaktu s roztoky nízkomolekulárních organických kyselin. Zjištěním stavu chování popílků v půdním prostředí můžeme zamezit dalšímu šíření nebezpečných kovů v environmentálnímu prostředí. Případně můžeme ovlivnit procesy při úpravě popílků tak, aby do ovzduší a do půdy vstupovaly v méně rozpustných formách.

## Prachové polutanty v ovzduší

Podle organizace WHO jsou prachové částice (PM) suspendované polutanty v ovzduší složené ze směsi pevných i kapalných částic, které obsahují organické i anorganické sloučeniny. Liší se velikostí, složením i svým původem. Právě jejich velikost je základní rozlišovací vlastností, podle které se dělí do dvou skupin. V Tab. 1. jsou podrobně popsány tyto dva druhy prachových částic.

**Tab. 1.** Srovnání jemných a hrubých částic (Grant, 1997, upraveno podle <http://www.euro.who.int>).

	<b>Jemné částice (PM<sub>2,5</sub>)</b>	<b>Hrubé částice (PM<sub>10</sub>)</b>
<b>Velikost:</b>	< 2,5 µm	2,5 µm – 10 µm
<b>Popis:</b>	Jedná se často o částice podléhající chemickým reakcím s plynnými zplodinami v atmosféře (SO <sub>2</sub> , oxidy N apod.) např. nukleace, kondenzace, koagulace.	Částice vznikající převážně mechanickou cestou (abraze, mletí apod.), suspenze prachu a další.
<b>Složení:</b>	Sulfáty, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Nitráty, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Amonný iont, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Hydrogenový iont, H <sup>+</sup> Elementární uhlík Organické složky (např. PAU) Kovy (např. Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe)	Resuspendovaný prach Oxidy a prvky (Si, Al, Ti, Fe) CaCO <sub>3</sub> , NaCl, mořská sůl Pyly, půda, spóry hub Rostlinné/živočišné fragmenty Částice uvolněné při používání automobilů (brzdy, pneumatiky)
<b>Zdroje:</b>	Spalování uhlí, oleje, benzínu, dřeva Produkty atmosférické transformace NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> , organických sloučenin Vysokoteplotní procesy, hutě, ocelárny apod.	Resuspenze průmyslového prachu a zeminy přemístěné ze silnic a ulic Suspenze z narušené zeminy (důlní těžba, nebezpečné cesty apod.) Biologické zdroje Práce s uhlím a ropnými produkty
<b>Doba setrvání v atmosféře:</b>	Dny až týdny	Minuty až hodiny
<b>Vzdálenost přenosu:</b>	X00 až X000 km	< 1 až X0 km

Podle údajů z Tab. 1. vyplývá, že mezi prachové částice o velikosti menší než 2,5 µm patří také popílký z vysokoteplotních procesů. Kromě vysokoteplotních procesů a spalování vznikají PM<sub>2,5</sub> také z velké části transformací oxidů dusíku a SO<sub>2</sub> v atmosféře a chemickými reakcemi s plynnými polutanty. Částice mají malé rozměry, které jim umožňují transport v atmosféře na velké vzdálenosti a také doba setrvání v atmosféře je o dva až tři řády větší než u částic PM<sub>10</sub>. Nebezpečnost jemných částic spočívá ve snadném proniknutí horních cest dýchacích až do plicních sklípků (alveol), kde dochází k výměně plynů mezi vzduchem a krví. Tímto způsobem pak mohou látky, které jsou součástí PM<sub>2,5</sub>, pronikat do krve. Naopak PM<sub>10</sub> se mohou dostat „jen“ do horních cest dýchacích, kde nezpůsobují tak vážné potíže.

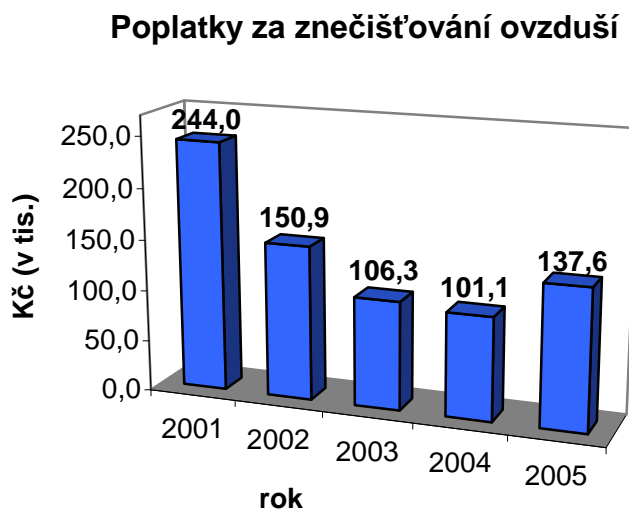
PM<sub>10</sub> vznikají z velké části mechanickým způsobem a proto se skládají hlavně z půdních částic či prachu a jsou různými způsoby přemísťovány. Nejčastějšími zdroji PM<sub>10</sub> pak jsou průmyslové oblasti

(např. důlní těžba, těžba uhlí) a automobilová doprava, která napomáhá k resuspenzi částic a taky je částečně zdrojem těchto částic. Podstatnou součástí jsou také živočišné a rostlinné fragmenty, spóry hub a pyly.

## 1.1 Ekonomický pohled na problematiku

V současné době jsou hodnoty vyprodukovaných emisí sledovány v malých, středních a velkých stacionárních či mobilních zdrojích znečištění ovzduší. Na základě množství vyprodukovaných emisí (např.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , sloučeniny  $\text{Cl}$  apod.) jsou vypočteny poplatky pro jednotlivé provozovatele zdrojů znečištění. Při překročení limitu dané emise se navíc poplatky ještě zvyšují ([www.env.cz](http://www.env.cz)).

Poplatky lze nejlépe chápat jako „ekonomický nástroj“, který vyvíjí tlak na provozovatele, aby hledali a realizovali opatření ke snižování emisí. Současně se také poplatky zpětně stávají prostředkem pro ochranu životního prostředí. Na Obr. 1. je znázorněn příklad zpoplatnění emisí v Kovohutích Příbram pro roky 2001 – 2005 jako výše poplatků za znečišťování ovzduší.



**Obr. 1.** Poplatky za znečišťování ovzduší uvedené na internetových stránkách Kovohutí Příbram. Poplatek se uvádí na příslušný rok na základě emisní skutečnosti minulého roku (<http://www.kovopb.cz>).

## 1.2 Legislativa

V nejširším záběru se znečištěným ovzduším a jeho vlivem na lidské zdraví zabývá organizace WHO (World Health Organization). Důležité pro Evropu jsou její směrnice pro ochranu ovzduší WHO Air Quality Guidelines for Europe (<http://www.euro.who.int>). V roce 1996 byla navíc přijata direktiva Evropského parlamentu – Directive 96/62/EC on Ambient Air Quality Assessment and Management, kde jsou uvedeny limitní hodnoty pro jednotlivé polutanty v ovzduší (<http://www.europarl.europa.eu>).

V USA existuje ještě organizace U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) a její standardy pro ochranu ovzduší National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for Particulate Matter (PM) (<http://www.epa.gov>).

V České republice platí zákon o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb. ze dne 14.2.2002. Důležitým zákonem, který se týká konkrétně popílků v ČR, je zákon o nakládání s odpady č. 185/2001Sb. a vyhláška č. 381/2001, kterou je definován katalog odpadů. Další důležitou vyhláškou je vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu (<http://www.env.cz>).

## 2 Popílký z vysokoteplotních procesů

Popílký jsou velmi malé částice řádu několika jednotek až desítek  $\mu\text{m}$  ale i menších. Vznikají při vysokoteplotním spalování přírodních zdrojů nebo sekundárně zpracovatelného materiálu (High-Temperature Combustion Sources – HTCSs). Nejvýznamnějšími producenty popílků jsou uhelné elektrárny, spalovny, vápenky, hutě, lokální topeniště a motorová vozidla (Ondov et al., 1997), která popílký do ovzduší uvolňují ve formě tzv. emisí.

Při měření emisí popílků je důležité znát konkrétní složení popílků. V Tab. 2. je uvedené mineralogické složení popílků z příbramských kovohutí získané metodou RTG difrakce (Ettler et al., 2005b). Velký rozdíl ve složení popílků bývá způsoben zpracováním různých druhů surovin v hutích. Ku příkladu popílký zachycené na filtrech v okolí primární hutě na zpracování Pb a Zn (severní Francie) obsahují hlavně ryzí olovo (Pb), sulfid olova (PbS), sulfáty olova (PbSO<sub>4</sub>, PbO·PbSO<sub>4</sub> a sloučeninu 4 PbO·PbSO<sub>4</sub>), oxidy olova (PbO), oxychloridy olova (Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Zn pak hlavně jako sulfát (ZnSO<sub>4</sub>), sulfid (ZnS) a oxid (ZnO). Kromě těchto sloučenin bývá Pb a Zn také často součástí amorfních agregátů (Choěl et al., 2006).

**Tab. 2.** Složení popílku z různých mineralogických fází získané metodou RTG difrakce. Místa odběrů vzorků A1-A4 jsou zakresleny na Obr. 5. dále v textu (Ettler et al., 2005b).

Vzorek	Fáze	Chemismus
<b>A1</b>	Křemen	SiO <sub>2</sub>
	Muskovit	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
	Anglesit	PbSO <sub>4</sub>
	Cristobalit	SiO <sub>2</sub>
	Pb - bohaté sklo	
	K – živec	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
	Rutil	TiO <sub>2</sub>
	Mullit	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>

(A1) popílek z potrubí za šachtovou pecí

Vzorek	Fáze	Chemismus
<b>A2</b>	Anglesit	PbSO <sub>4</sub>
	Lauronit	Pb(OH)Cl
	Lanarkit	PbO·PbSO <sub>4</sub>
	Galenit	PbS

(A2) popílek z dohořivací komory

Vzorek	Fáze	Chemismus
<b>A3</b>	Chlorid K-Pb	KCl·2PbCl <sub>2</sub>
	Caracolit	Na <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl

(A3) popílek z rukávových filtrů

Vzorek	Fáze	Chemismus
<b>A4</b>	Cotunnit	PbCl <sub>2</sub>
	Anglesit	PbSO <sub>4</sub>
	Caracolit	Na <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl
	Oxid Zn-Sn	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
	Chlorid K-Pb	KCl·2PbCl <sub>2</sub>
	Sylvit	KCl
	Oxid Fe	FeO
	Senarmonit	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Arsenolit	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

(A4) spékaný vzorek A3 v rotační peci při teplotě 300 – 500 °C

Podle Sobanské et al. (1999) je chemické složení popílků závislé na jednotlivých procesech, které v hutích probíhají (např. spékání, tavení nebo manipulace s rudou či jiným zdrojovým materiálem). Hlavními složkami popílků, které jsou zachyceny v huti na roštu jsou převážně sulfid olova (PbS), sulfát olova (PbSO<sub>4</sub>), oxosulfát olova (PbO·PbSO<sub>4</sub>) a sulfid zinku (ZnS). Obsahují také vysoké koncentrace sloučenin Fe jako je FeS<sub>2</sub> (pyrit), α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit) a α-FeOOH (goethit). Naproti tomu podstatnou složkou popílků uvolněných při tavení v peci jsou sulfid olova (PbS), oxosulfát olova (PbO·PbSO<sub>4</sub>) a olovo (Pb). Méně zastoupeny jsou sulfát olova (PbSO<sub>4</sub>) a oxochlorid olova (PbCl<sub>2</sub>·PbO). Zinek a kadmium jsou přítomny jako sulfid a oxid zinku (ZnS a ZnO) a sulfid a síran

kadmia (CdS a CdSO<sub>4</sub>) (Sobanska et al., 1999). Jiné složení popílků budou mít také hnědouhelné elektrárny.

V Tab. 3. je pro srovnání uvedeno zastoupení jednotlivých prvků v popílku z metalurgického zpracování olova (Ettler et al., 2005b). Jak už je výše zmíněno, nejvýznamnější podíl tvoří Pb, Cl, S, Na, K, Fe, Zn a Cd.

**Tab. 3.** Chemické složení popílků (Ettler et al., 2005c).

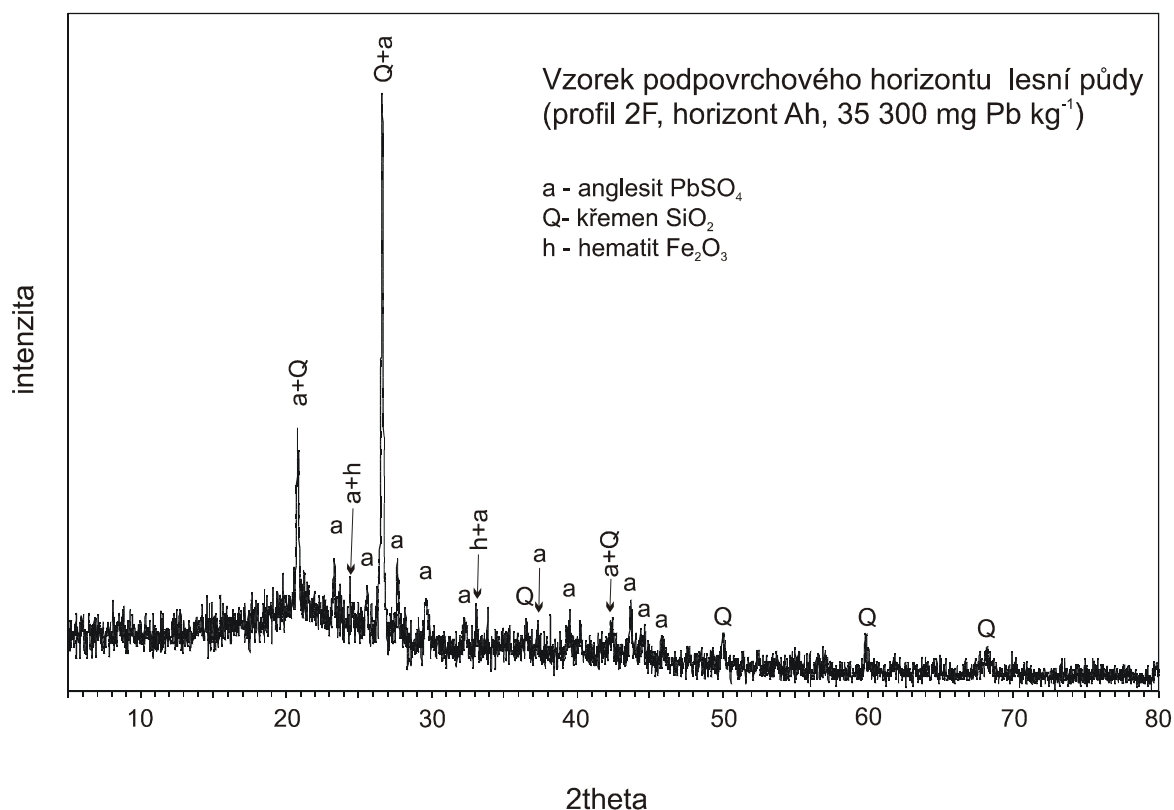
Prvek	Pb	Cl	S	Na	K	Si	Al	Fe	Mn
<b>Popílek</b>	235900	202950	90415	213770	22993	1559	230	3753	77
<b>(mg/kg)</b>	± 11650	± 1 250	± 915	± 9	± 56	± 97	± 21	± 233	± 0,4

Prvek	Ca	Mg	Zn	Cu	Cd	Sn	As	Sb
<b>Popílek</b>	205	108	4993	264	4457	1522	1382	487
<b>(mg/kg)</b>	± 11	± 0,3	± 93	± 1	± 168	± 109	± 34	± 59

Kromě hutí v severní Francii a Příbrami v České republice patří k dalším studovaným průmyslovým oblastem např. Sudbury v Kanadě (Adamo et al., 2002), huť na zpracování Zn a Pb v Britské Kolumbii v Kanadě (Goodarzi et al., 2002), SZ Polsko a huť na zpracování Cu Legnica a Glogów (Karczewska, 1996), huť v oblasti Flin Flon v Manitobě v Kanadě (Henderson et al., 1998) a další.

## 2.1 Metody kvantitativního a kvalitativního stanovení popílků

K podrobné charakterizaci popílků lze používat několik metod. Metoda vhodná ke kvantitativnímu stanovení látek s krystalickou strukturou ve vzorku je metoda rentgenové difrakce (RTG difrakce). Příkladem vzorku stanoveného pomocí RTG difrakce je Obr. 2.

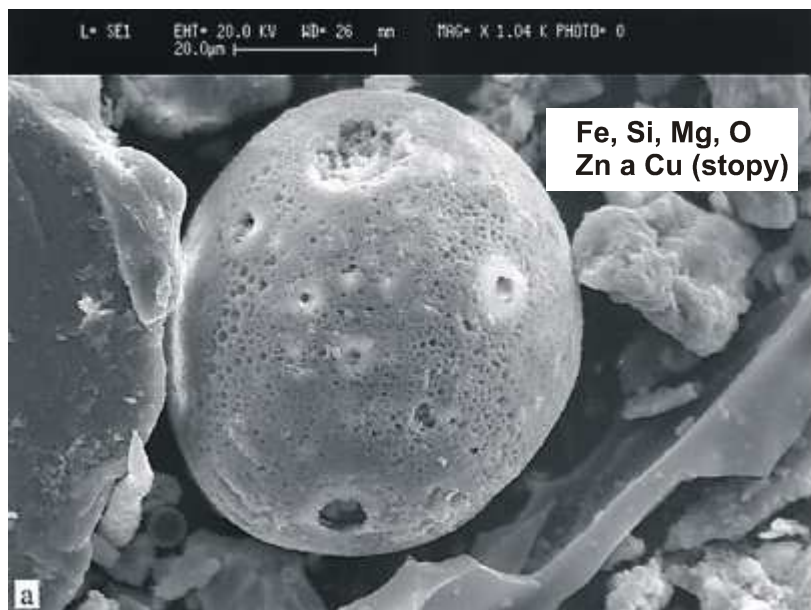


**Obr. 2.** Difraktogram zobrazující obsah jednotlivých složek v podpovrchovém horizontu lesní půdy kontaminované imisemi z metalurgie Pb (Ettler et al., 2005a).

Další metodou využívající RTG záření je elektronová mikroanalýza (EPMA - Electron Probe Microanalysis).

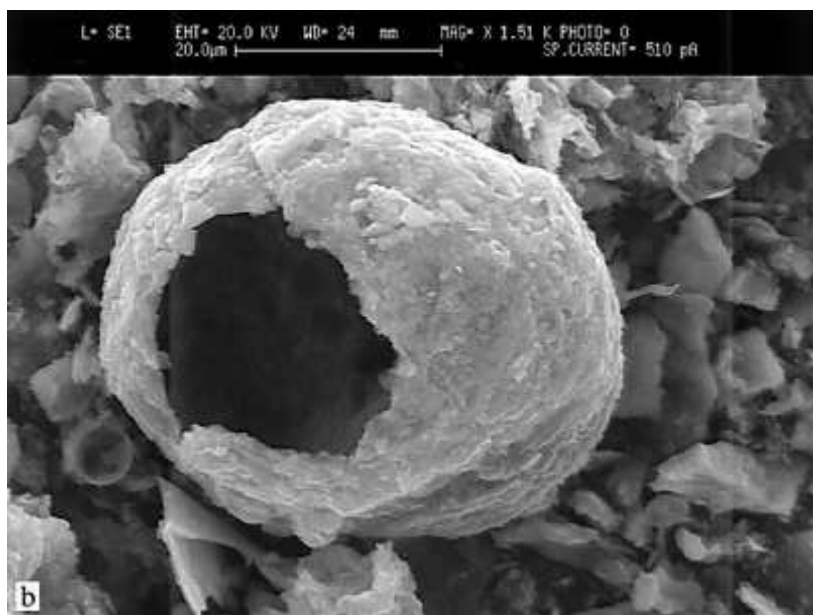
## 2.2 Zobrazovací metody

K zobrazovacím metodám náleží rastrovací elektronová mikroskopie (SEM – Scanning Electron Microscopy) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM - Transmission Electron Microscopy), jež jsou schopné vizuálně zaznamenat tvar a chemické složení částic popílků. Příkladem zobrazení pomocí SEM jsou částice na Obr. 3. zachycené v půdních profilech v různé vzdálenosti od hutě v oblasti Flin Flon v Kanadě (Henderson et al., 1998).



(a) Částice obohacená o těžké kovy odebraná přibližně 2 km JJZ od hutě.

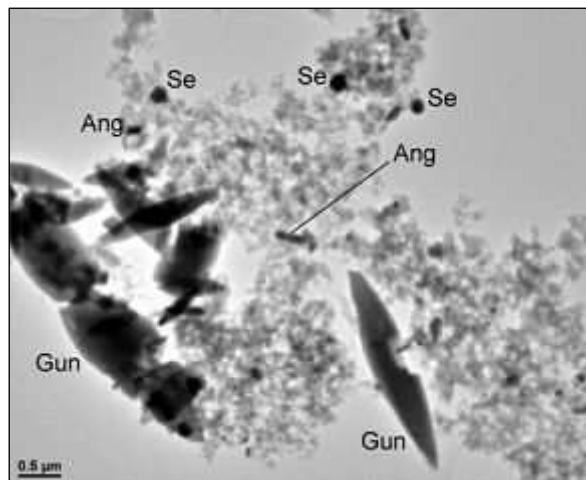
(b) Dutá kulovitá částice složená z Si, Al, O s menším obsahem Mg, Fe, Na a Mn odebraná přibližně 82 km SSZ od hutě.



**Obr. 3.** Obrázky sférických částic odebrané z humusového horizontu z okolí kovohutí v Kanadě zachycené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (Henderson et al., 1998).

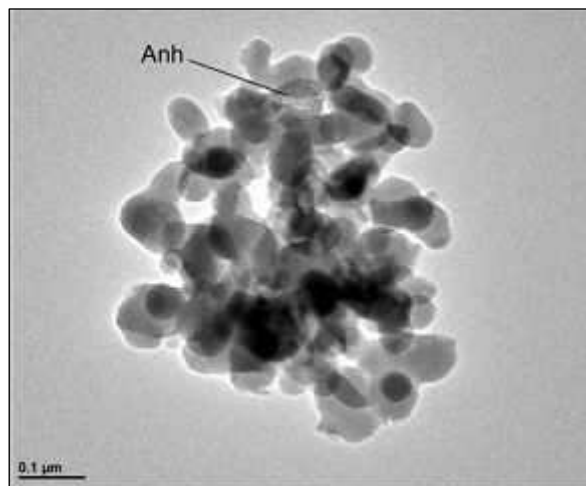


Na níže zobrazeném Obr.4. jsou pro porovnání zobrazeny čtyři fotografie pořízené pomocí transmisního elektronového mikroskopu (Gieré et al., 2006, Giordano et al., 2005).

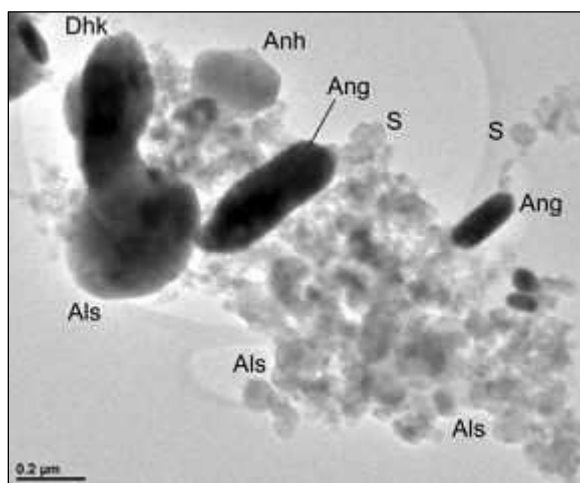


Hojné konglomeráty obsahující saze, křemenné částice bohaté Al, gunningit (klínový tvar), anglesit (tvar hranolu) a kulovité částice amorfního selenu.

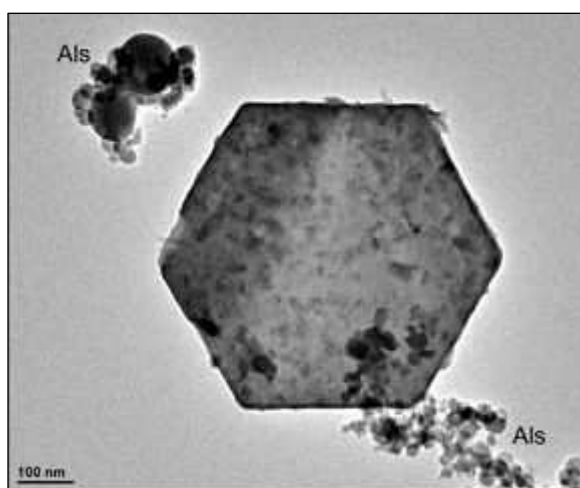
Konglomerát obsahující saze, křemenné sklo bohaté na Al a krystaly anglesitu, anhydritu a dehydroxylovaného kaolinitu.



Hexagonální krystal yavapaiitu ( $K_{0.7}Fe_{1.2}(SO_4)_2$ ) a křemenné sklo obsahující Al. (Yavapaiite je minerál, který se v přírodě vyskytuje zřídka. Může však být bohatě zastoupen jako PM v aerosolech v okolí elektráren stejně jako gunningit).



Detail konglomerátu obsahující anhydrit a křemenné sklo (bez obsahu Al).

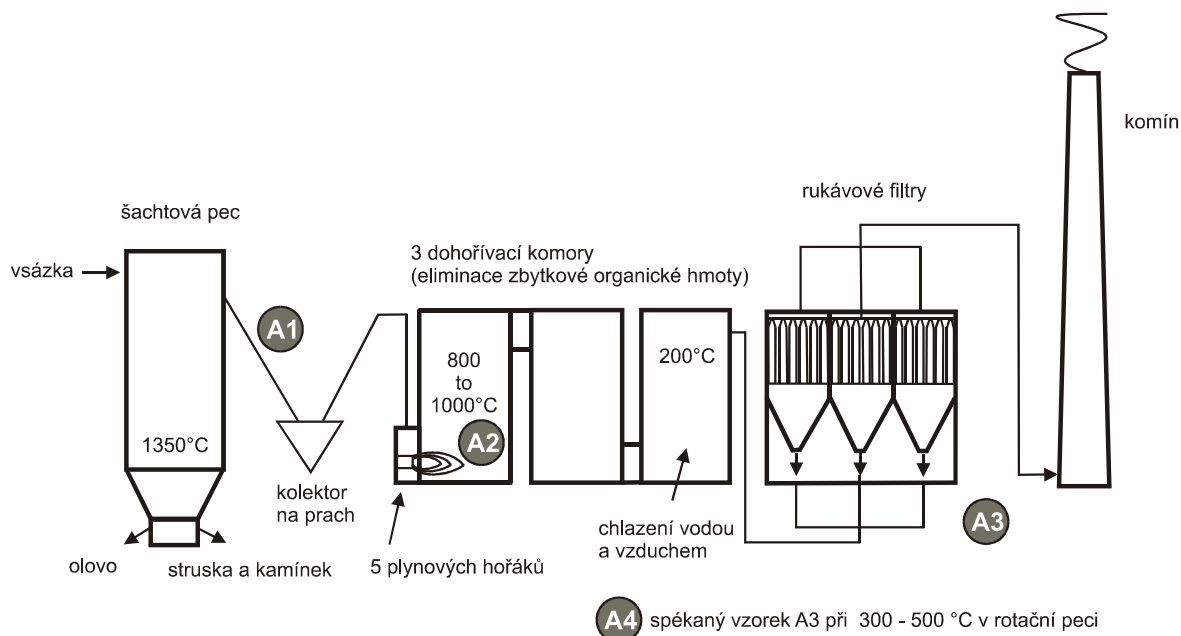


**Obr. 4.** Fotografie popílků z uhlé elektrárny při použití zobrazení transmisní elektronovou mikroskopií  
Zkratky: Als – sklo s obsahem Al, Ang – anglesit ( $PbSO_4$ ), Anh – anhydrit ( $CaSO_4$ ), Dhk – dehydroxylovaný kaolinit ( $Al_2Si_2O_7$ ), Gun – gunningit ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ), S – saze, Se – selen (Se) (Gieré et al., 2006).

### 3 SEKUNDÁRNÍ ZPRACOVÁNÍ OLOVA

Nejčastější sekundární surovinou pro výrobu Pb jsou vyřazené olověné akumulátory. Při jejich zpracování se od nich nejdříve oddělí přebytečná kyselina sírová, která je následně také zpracována. Dalším krokem je příprava směsi do pece. Ta se skládá ze sekundárních zdrojů Pb spolu s umělohmotnými obaly (PVC může být zdrojem Cl), koksu, vápence (zdroj Ca), železného šrotu (zdroj Fe) a recyklované silikátové strusky (zdroj Si). Vhodně namíchaná směs se pak taví při teplotě okolo 1350°C v šachtové peci (Ettler et al., 2005b).

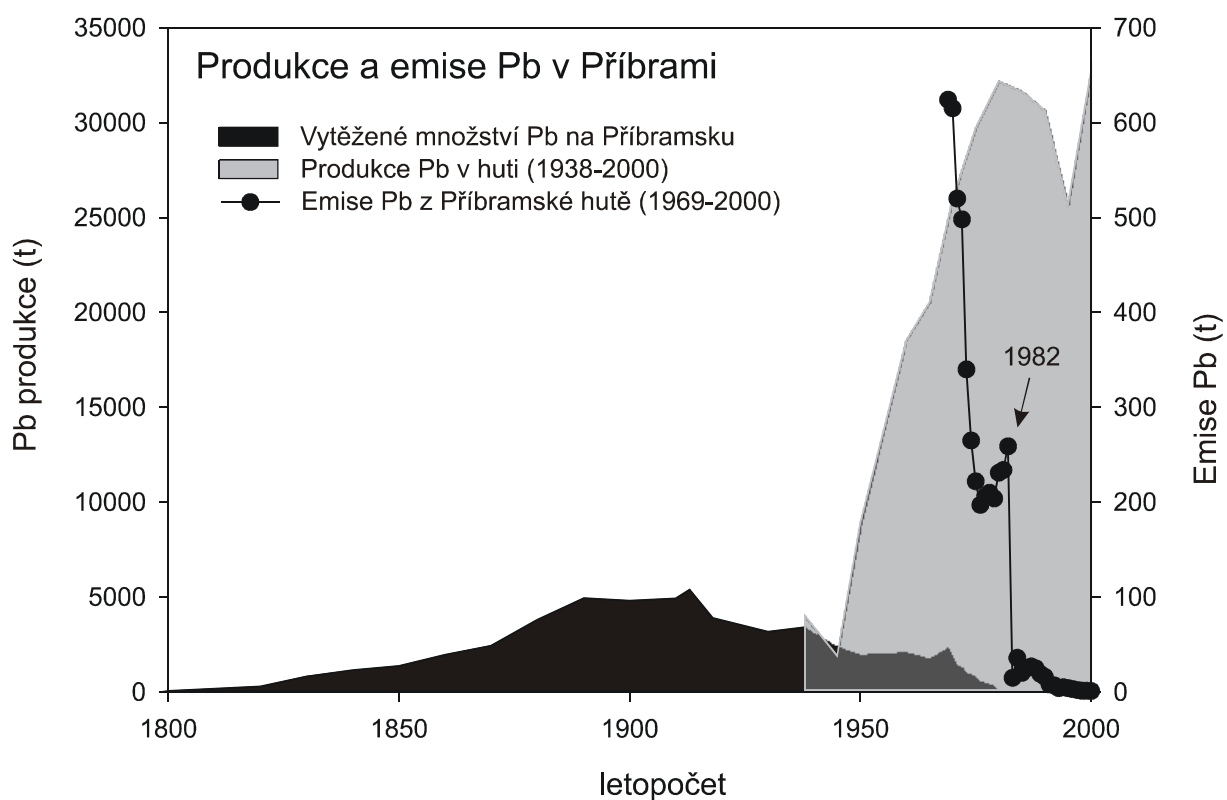
Monopolním zpracovatelem olověných akumulátorů v České republice jsou Kovohutě Příbram. Historie Příbramského hutnictví však byla původně spojena s dolování rud bohatých na stříbro a až později se dostalo i na sekundární zpracování Pb. Postupem času začalo být upřednostňováno zpracování Pb z domácích olověných koncentrátů, které později nahradil olověný odpad. Od září roku 1997 je v provozu Příbramské hutě nová technologie na zpracování použitých akumulátorů, která je výsledkem spolupráce s německou firmou VARTA ([www.kovopb.cz](http://www.kovopb.cz)). Na Obr. 5. je znázorněno schéma zpracování Pb a následný způsob zachytu spalín. Výrobní proces se skládá z šachtové pece, zachytu větších prachových částic, tří dohořívacích komor, tří rukávových filtrů a komínu (Obr. 5.). Pro důkladnější získání veškerého Pb jsou popílký z rukávových filtrů použity pro další zpracování v rotační peci při teplotách 300 - 500°C. Dále jsou přetaveny s uhličitánem sodným ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a koksem. Výsledkem je celkové snížení objemu popílků a redukce přítomnosti popílků v okolním ovzduší (Ettler et al., 2005b, [www.kovopb.cz](http://www.kovopb.cz)).



**Obr. 5.** Schéma procesu zachytu spalín v provozu hutě na sekundární zpracování Pb (A1-A4 odpovídají odebraným vzorkům) (Ettler et al., 2005b).

### 3.1 Produkce popílků při metalurgii olova

Obsah Pb v ovzduší je na Příbramsku sledován již přes 30 let. Na Obr. 6. je uveden graf, který znázorňuje vývoj produkce a emisí Pb v Příbrami (Mihaljevič et al., 2006). Je zřejmé, že již od roku 1969 jsou měřeny hodnoty emisí Pb, které mají klesající tendenci. Největší pokles těchto hodnot nastal po roce 1982, kdy byl instalován účinný odlučovač a koncentrace Pb značně poklesly. Od roku 1986 je trend snižujících se koncentrací už jen velmi pozvolný. V současné době jsou zařízení na úpravu spalin velmi účinná a filtry lze zachytit až 99,85% popílků (Ettler et al., 2005b). V roce 1992 byl prováděn odběr vzorků z ovzduší v okolí do 6 km od hutě. Naměřené hodnoty 24-hodinových průměrných koncentrací se pohybovaly od 0,14 do 0,72  $\mu\text{g Pb/m}^3$ . Průměrná plumbémie (přítomnost Pb v krvi) získaná ve vzdálenosti menší než 3 km od hutě byla 11,35  $\mu\text{g/100 ml}$  (Státní zdravotní ústav, 1995).



Obr. 6. Historický vývoj emisí a produkce Pb v Příbrami (Mihaljevič et al., 2006).

## 4 PROBLEMATIKA KONTAMINACE PŮD POPÍLKÝ

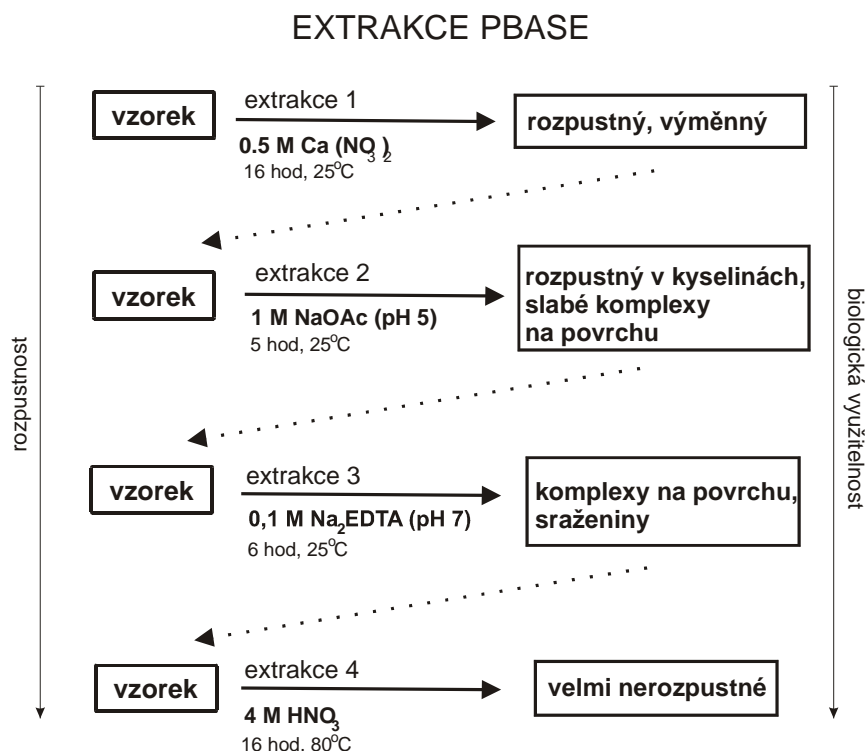
Znečištění půdního prostředí v průmyslových oblastech a velkých aglomeracích patří k jednomu z mnoha současných problémů v oblasti životního prostředí a proto bývá často diskutovaným tématem. V současné době lze nalézt mnoho autorů, kteří se o tuto problematiku zajímají. (Holub et al.

1997, Michelozzi et al. 1997). Autoři, kteří se zabývají popílkem z metalurgických procesů, jsou např. Choël et al. (2006), Giordano et al. (2005), Ettler et al. (2005a), Adamo et al. (2002), Goodarzi et al. (2002), Sobanska et al. (1999). V oblastech, kde jsou v okolí situované hutní závody, patří popílký mezi hlavní látky znečišťující půdní prostředí. Autoři Basta a Gradwohl (2000) zmiňují ve své práci hned dva důležité mechanismy, jakými se mohou kovy jako Cd, Zn a Pb, dostat z kontaminované půdy do orgánů člověka.

- Cd a Zn – potravním řetězcem (příjem Cd a Zn rostlinami → hospodářská zvířata → člověk)
- Cd a Pb – při nahodilém požití kontaminované půdy (práce s půdou, zahrádkaření, děti apod.)

V souvislosti s těmito dvěma mechanismy probíhají biologické a biogeochemické výzkumy, při kterých se používají speciální druhy rostlin jako akumulátory kovů a simuluje se míra intoxikace člověka potravním řetězcem. Drobní živočichové se pak používají pro experimenty v případě druhém, nahodilém požití kontaminované půdy (Basta a Gradwohl, 2000).

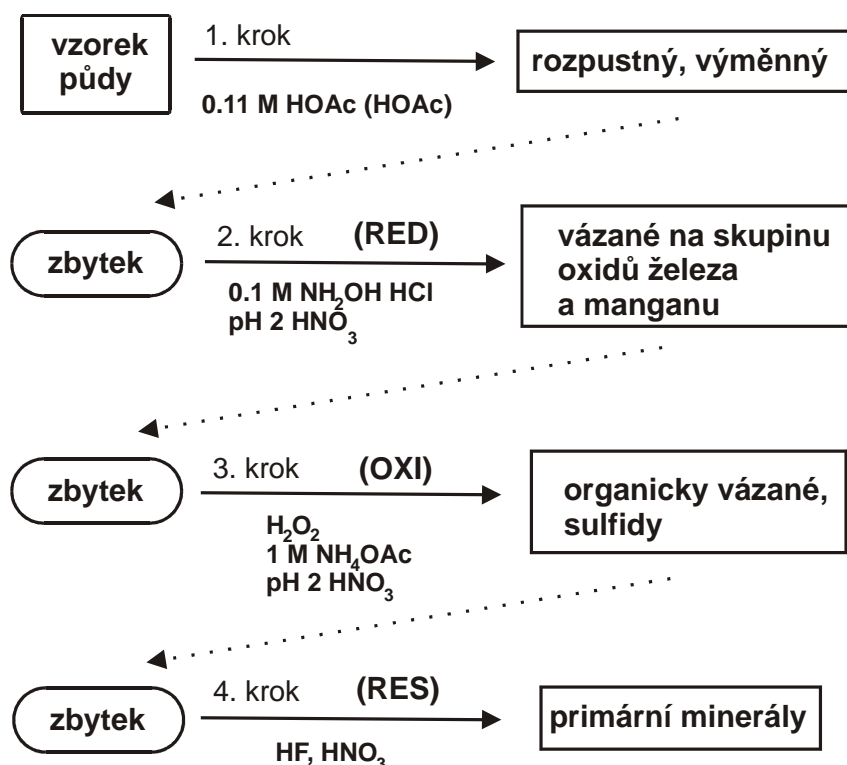
Často se také používá metoda chemické extrakce PBASE (potentially bioavailable sequential extraction), která koreluje s biologickými testy a je relativně méně časově náročná (Basta a Gradwohl, 2000). Metoda je založená na postupné reakci kontaminovaného materiálu s různými chemickými činidly (extrakci). Při aplikaci této metody na kontaminované půdy je výsledkem rozdělení kontaminantů (převážně sloučenin těžkých kovů) podle rozpustnosti, biologické využitelnosti a podle toho, v jakých chemických formách se kontaminanty vyskytují (např. mobilní či ve formě nesnadno rozpustných minerálních zrn). Na Obr. 7. je popsán postup extrakce PBASE danými činidly (Basta a Gradwohl, 2000). Šipky pak ukazují jak jsou definovány sloučeniny uvolněné při zmíněném kroku extrakce.



**Obr. 7.** Schéma extrakce PBASE, která se skládá ze čtyř kroků (E1-E4) (Basta a Gradwohl, 2000).

Extrakce PBASE byla použita při experimentu s kontaminovanými půdami z okolí těžby a zpracovávání surovin bohatých na sloučeniny Pb a Zn (Bartlesville, stát Oklahoma, USA). Půdy byly kontaminované převážně Cd, Pb a Zn. Při experimentu bylo zjištěno, že nejvíce Cd bylo vyloučeno převážně během první (E1) a druhé (E2) extrakce. V případě Pb nastalo maximum během extrakce třetí (E3) a jen 0,2 % z celkového obsahu Pb bylo vyloučeno při první extrakci (E1). Sloučeniny Zn pak byly nejlépe extrahovatelné při extrakci E4 a E2. Rozpustnost těžkých kovů tedy klesá v pořadí  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$  (Basta a Gradwohl, 2000).

Znalost chemických a mineralogických forem těžkých kovů v půdách je velmi důležitá z hlediska jejich mobility v půdním profilu. Snadno mobilizované kovy patří k potenciálně „nebezpečnějším“, jelikož se velmi snadno pohybují v okolním prostředí. Spolu s extrakcí je tedy nutné zjistit několik dalších charakteristik, které se týkají hlavně vlastností půdy, např. pH, kationtové výměnné kapacity, obsahu organických látek v půdě, obsahu jílovité frakce, obsahu oxidů Fe, Mn a Al, celkového obsahu kovů, vzdálenosti od hutě či převládajícího směru větrů apod. Příkladem důležitosti těchto faktorů může být vazba Zn, Cr, Ni na jílové částice, organické látky a oxidy železa (Adamo et al., 2002, Kabala a Singh, 2001) či prokazatelně vyšší obsah kovů (Al, Fe, Mn, Ni a Cr) v půdě bohaté na jílové částice narozdíl od půdy s vysokým obsahem písčité frakce (Karczewska, 1996). Na Obr. 8. je znázorněno schéma poněkud odlišné sekvenční extrakce použité autory Adamo et al. (2002).



**Obr. 8.** Schematické znázornění sekvenční extrakce podle autorů Adamo et al. (2002) (vzorek půdy o velikosti < 2 mm). Zkratky: HOAc – snadno extrahovatelné, RED – redukovatelné, OXI – oxidovatelné, RES – zbytkové sloučeniny.

V oblasti Sudbury v Kanadě, kde naměřili Adamo et al. (2002) vysoké koncentrace hlavně Cu a Ni se Cu vyskytovala rovnoměrně v každé extrahované frakci (HOAc 27 %, RED 17 %, OXI 26 % a RES 31 %), zatímco Ni byl nalezen především ve zbytkové formě (RES průměrně 64 %). Míra koncentrace zbytkového anorganického Ni však byla variabilní a záležela hlavně na obsahu jílu v půdě, kde koncentrace Ni rostla s obsahem jílu. Ostatní kovy jako Fe, Mn, Zn, Pb, Cr a Cd se vyskytovaly v méně významném množství z velké části ve formě sulfidů či v asociaci s oxidy Fe (Adamo et al., 2002).

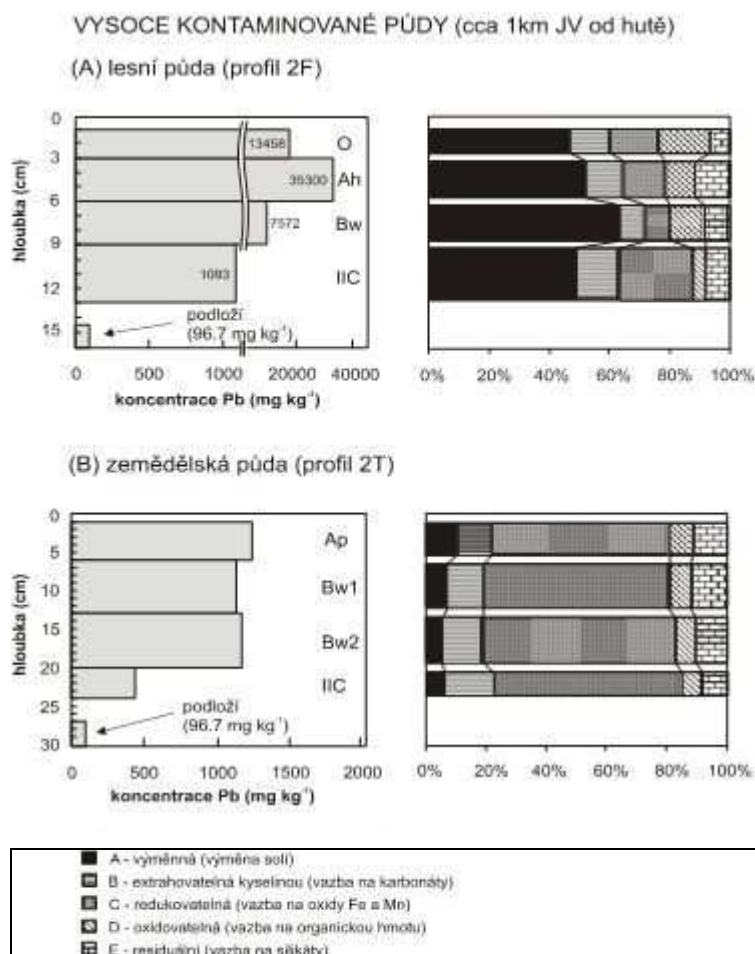
Karczewska (1996) zkoumala vzorky kontaminované půdy v okolí dvou velkých hutí (Legnica a Glogów) na zpracování Cu v Polsku. Nalezené těžké kovy v kontaminované půdě rozdělila do tří skupin.

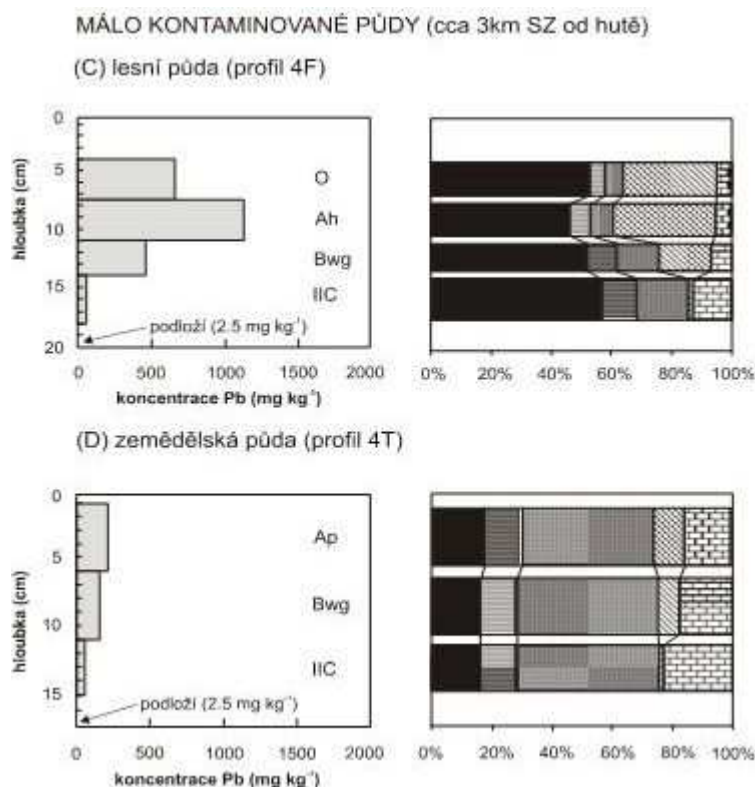
1. Typicky litogenní kovy (Fe, Al, Cr a Ni) - tyto kovy mají téměř stejné obsahy ve svrchním i podpovrchovém horizontu. Menší odchylky jsou pravděpodobně dané různým stupněm zvětrávání v obou horizontech.
2. Kovy z metalurgických procesů (Cu a Pb) – mají podstatně odlišné obsahy v obou horizontech a různé jsou také formy, ve kterých se vyskytují. Ve svrchním horizontu se převážně vyskytují formy nejvíce mobilní. Obsah kovů v půdě pak klesá s rostoucí hloubkou. Celkově naměřené množství Pb ve svrchním horizontu bylo přibližně 40 % a u Cu více než 50 %. Je zřejmé, že

podstatně větší množství mobilního Pb a Cu se nalézají v silně kontaminovaném svrchním horizontu písčité půdy, kde není možnost vazby na jílové minerály.

- Ostatní kovy (Zn a Mn) – se chovají částečně jako kovy z první i druhé skupiny. V případě Mn je rozdíl v celkovém obsahu v jednotlivých horizontech. Liší se ale obsahem mobilní složky, která je opět vysoká speciálně v písčitých půdách. Zinek se blíží svým charakterem spíše k prvkům z metalurgických procesů. Ačkoli jeho koncentrace ve svrchním i spodním horizontu není příliš vysoká, jeho mobilní složka ve svrchním horizontu převládá nad horizontem podpovrchovým (Karczewska, 1996).

Stejně jako Karczewska (1996), i Kabala a Singh (2001) potvrdili ve svých studiích, že ve vysoce kontaminovaných půdách nejvíce ovlivňuje distribuci těžkých kovů v půdních profilech typ půdy a celkový obsah těžkých kovů. Významné jsou kovy z metalurgických procesů (Pb a Cu), které jsou v půdách velmi slabě vázány a jejich mobilita v půdách roste se snižujícím se obsahem jílové frakce. Podle Obr. 9 převzatého z práce Ettlera et al. (2005a) lze pozorovat, jak je distribuce Pb v půdních profilech závislá na vzdálenosti od hutě a umístění profilu.





**Obr. 9.** Koncentrace Pb ve studovaných půdních profilech v oblasti Příbrami (Ettler et al., 2005a).

Na Obr. 9 jsou podrobně zobrazeny půdní profily vysoce (obr. A a B) a málo (obr. C a D) kontaminovaných půd ve dvou různých typech půdy (lesní a zemědělská půda). Největší koncentrace Pb byly naměřeny v profilech 2F a 2T. Extrémně vysoká koncentrace pak byla naměřena v profilu 2F v podpovrchovém horizontu Ah v lesní půdě dosahující 35300 mg/kg Pb. Nejnižší hodnota koncentrace byla naměřena v profilu 4T (209,5 mg/kg Pb). Obecně lze říci, že koncentrace Pb je v lesních půdách o jeden řád větší než v půdách zemědělských. Nižší koncentrace Pb v zemědělských půdách může být způsobena každoročním „odnosem“ materiálů v období sklizně. Naopak vyšší koncentrace Pb v lesních půdách může být ovlivněna mnohem větší intercepční plochou stromů v lesním prostředí (Ettler et al., 2005a).

Je klíčové znát mechanismy, jakým způsobem se chovají popílký představující emise (imise) obsahující těžké kovy v půdním prostředí, jak reagují s organickými látkami, jak se uvolňují do roztoků a vstupují do dalších částí ekosystému. Proto se touto environmentální problematikou zabývá velké množství autorů, např.: MacDonald a Hendershot (2006), Sterckeman et al. (2000), Ettler et al. (2005a) nebo Rieuwerts et al. (2000). Problémem transportu sloučenin Pb, Zn, As, Cd a dalších v půdním horizontu se zabývali Weng et al. (2002). V případě, že budou známy veškeré možné způsoby, kterými se mohou těžké kovy uvolňovat z popílků do půdního prostředí a migrovat tak v ekosystému, budeme moci omezit šíření této kontaminace a snižovat další environmentální rizika spojená s tímto typem kontaminace.



## 5 ORGANICKÉ LÁTKY V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ

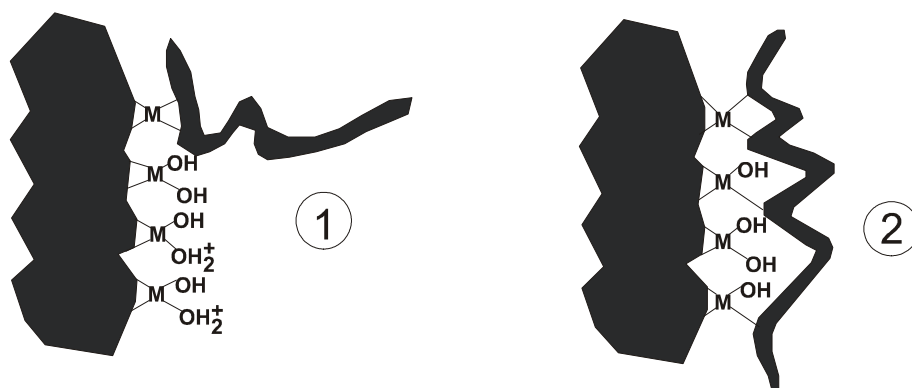
Nedílnou součástí půdního prostředí jsou organické látky. Jedná se o látky, které podstatně ovlivňují procesy probíhající v půdním prostředí (chemické rozpouštění minerálních zrn, uvolňování prvků do roztoků, komplexace kovů s organickými kyselinami apod.) (Jones, 1998, Jiuyu et al., 2006, Stillings et al., 1996 atd.). Stejně jako ovlivňují organické látky okolní půdní prostředí, mají také vliv na chování látek, jež se primárně v půdě nevyskytují (popílky) a dostávají se do ní při různých průmyslových procesech. Pro pochopení chemických reakcí, které popílky v kontaktu s půdním prostředím podstupují, je tedy důležité znát různé formy organických látek a jejich reakce s půdními částicemi.

### 5.1 Specifikace organických látek

Obecně dělíme organické látky na humifikované a nehumifikované. Nehumifikované látky jsou uvolňovány do půdního prostředí rozkladem rostlinných, živočišných a mikrobiálních pletiv a tkání. Do této skupiny látek patří uhlovodíky, aminokyseliny, proteiny, lipidy, lignin, nukleové kyseliny, pigmenty, hormony a další rozličné organické kyseliny (Tan, 1998).

Humifikované látky jsou produktem humifikace (tzn. rozkladu nehumifikovaných látek, tlením, hnitím a kvašením). Humifikací vzniklé huminové sloučeniny se dělí na huminové kyseliny, fulvokyseliny, hymatomelanové kyseliny, humin a humusové uhlí. Všechno to jsou vysokomolekulární látky (HMW – high molecular weight), které se podle Ochse (1996) při půdním zvětrávání příliš neuplatňují.

Ochs (1996) zkoumal, jakým způsobem ovlivňují huminové látky rozpouštění minerálů. Ve své práci píše, že huminové látky snižují rozpustnost oxyhydroxidů a oxidů kovů. Na povrchu jim vytváří bi- a polynukleární komplexy, které zabraňují tvorbě koordinačních vazeb s kovy. S rostoucím pH klesá protonace huminových látek a roste tvorba bi- a polynukleární komplexů. Podrobný schematický náčrt této reakce je znázorněn na Obr. 10.



**Obr. 10.** Schéma tvorby bi- a polynukleárních komplexů na povrchu oxyhydroxidů (1) Při nízkém pH ~ 3 probíhá rozpouštění. (2) Naopak při vyšším pH (pH ≥ 4) dochází k tvorbě komplexů na povrchu oxyhydroxidů a k zastavení rozpouštění (Ochs, 1996).

## 5.2 Nízkomolekulární organické kyseliny (LMWOA – low molecular weight organic acids)

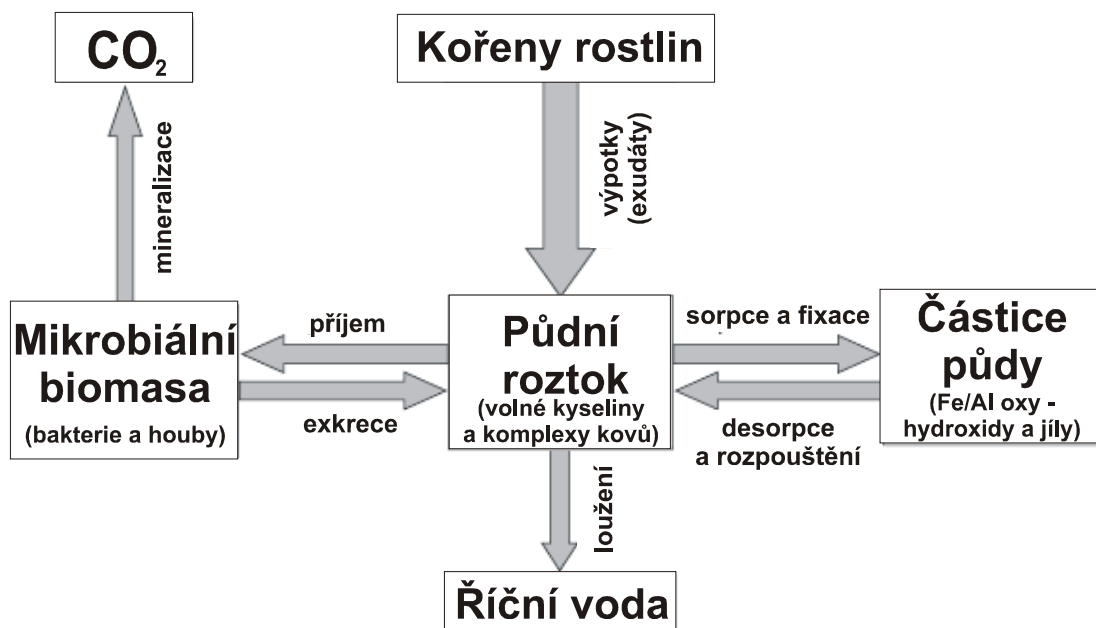
Nízkomolekulární organické kyseliny patří do skupiny nehumifikovaných organických látek. Do půd se dostávají rozkladem organické hmoty, suchou nebo mokrou atmosférickou depozicí, mikrobiálním rozkladem nebo jako exudáty z rostlin (Jones, 1998). Na rozdíl od humifikovaných látek jsou v půdním prostředí poměrně málo zastoupeny. Přesto mají podle Ochse (1996) daleko větší význam při zvětrávání půdních minerálů. V Tab. 3. jsou uvedeny nejvýznamnější nízkomolekulární organické kyseliny, jejich vzorce a první disociační konstanty. Patří k nim kyselina mléčná, malonová, šťavelová, jablečná, citrónová, maleinová, vinná a kyselina salicylová.

**Tab. 4.** První disociační konstanty (pKa) a vzorce nízkomolekulárních organických kyselin (Fox et al., 1990).

Organická kyselina	Chemismus	pKa
Mléčná k.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	3,86
Malonová k.	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,85
Jablečná k.	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	3,46
Šťavelová k.	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	1,25
Citrónová k.	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	3,13
Maleinová k.	$\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	1,92
Vinná k.	$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	3,04
Salicylová k.	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$	2,97

### 5.3 Výskyt nízkomolekulární organických kyselin v rostlinách a půdě

Podle Jonese (1998) se organické kyseliny nacházejí ve vyšších koncentracích v kořenech rostlin, kde dochází k jejich uvolňování do okolí. Obr. 11. představuje schéma toků nízkomolekulárních kyselin v rhizosféře. Citronan a jablečnan se zúčastňují produkce energie v trikarboxylovém cyklu (TCA). O výměnu kationtového náboje nebo udržování osmotického potenciálu se „starají“ jablečnan, malonan a šťavelan (Jones, 1998). Obsahy nízkomolekulárních organických kyselin jsou ovlivněny stářím rostliny, nutričním stavem rostliny, způsobem vazby uhlíku, množstvím a druhem živin v půdě. Příkladem jsou rostliny rostoucí na půdě bohaté na  $\text{NH}_4^+$ , které mají obecně nižší obsah organických kyselin než rostliny rostoucí v půdě bohaté na  $\text{NO}_3^-$ . V průměru jsou koncentrace organických kyselin v kořenech rostlin okolo 1 - 4 hmotnostních procent suché váhy, což odpovídá cca 10-20 mM (Jones, 1998). V Tab. 4. jsou uvedeny obsahy organických kyselin v půdním prostředí různých rostlinných druhů.



**Obr. 11.** Schématické vyjádření hlavních toků organických kyselin probíhajících v rhizosféře (Jones, 1998).

Jones (1998) předpokládá, že nízkomolekulární organické kyseliny hrají podstatnou úlohu v procesech probíhajících v půdě. Hlavně pak organické kyseliny, které se do půdy dostávají z rostlin ve formě exudátů neboli tzv. „výpotků“. Složení exudátů je závislé na druhu rostliny a fyziologii rostlin. Významnou proměnnou jsou také obsahy živin v půdách, na kterých rostlina vyrůstá.

Někteří autoři, např. Drever a Stillings (1997), se domnívají, že koncentrace nízkomolekulárních organických kyselin je v půdách příliš nízká na to, aby měla podstatný vliv na zvětrávání. Jejich předpoklad se opírá o současné nízké možnosti dostatečně přesné kvantifikace organických kyselin v půdách. Baziramakenga et al. (1995) však ve své práci uvádějí, že množství organických kyselin

v půdním roztoku se pohybuje přibližně mezi 1 až 50  $\mu\text{M}$ . Více je o této problematice a nově získaných poznatcích o chování organických kyselin v půdách psáno v práci Jonese et al. (2003). Autoři zde uvádí tři možná vysvětlení pro problematickou detekci nízkých koncentrací organických kyselin.

- Vysoký stupeň „pufrace“ organických kyselin pevnou fází. To znamená, že na rozdíl od cukrů a aminových kyselin jsou di- a tri- karboxylové kyseliny silněji vázány k pevné fázi půdy procesy adsorpce a srážení (např. vznik nerozpustného šťavelanu vápenatého).
- Kontinuální transport organických kyselin v půdním prostředí mikrobiálním společenstvem. Nedochází tak k akumulaci organických kyselin na jednom místě.
- Nedostatečně účinná extrakční technika, příprava vzorků a případné analytické chyby, které také mohou negativně ovlivnit koncentraci organických kyselin v půdním roztoku (Jones et al., 2003).

**Tab. 5.** Indikované obsahy některých nízkomolekulárních kyselin v půdních roztocích s různými půdními typy (Jones, 1998).

Typ půdy	Koncentrace organických kyselin (μM)			Reference
	Octan	Citronan	Jablečnan	
Kořenový materiál <i>Lupinus albus</i> <sup>a</sup>	-	4700	-	
<i>Banksia</i> rhizosférní půda	-	70	35	Dinkelaker et al. (1989) Grierson (1992)
Volná půda v blízkosti <i>Banksia</i>	-	0,8	0,7	Grierson (1992)
Hrabanka	10	< 0,001	-	
Půda bukového lesa <sup>b</sup>	14	0,8	1,5	Krzysowska et al. (1996) Shen et al. (1996)
Kambizem šutrácá	8,5	0,8	0,7	Ström (1997)
Rendziny (vápnité půdy)	10,0	4,1	2,5	Ström (1997)
Lesní půda	-	< DL – 12	118	Hue et al. (1986)
Obdělávaná půda	-	< DL	4	Hue et al. (1986)
Luvizem mezobazická šedo-hnědá (ultic hapludalf)	2737	61	-	Elkhatib (1990)
Ultisol červeno-žlutá (typic hapludult)	786	122	-	Elkhatib (1990)
<i>Trifolium</i> rhizosférní půda <sup>a</sup>	1430	< DL	1472	Bolan (1994)
<i>Elytrigia</i> rhizosférní půda <sup>a,c</sup>	630	< DL – 22	< DL – 4	Baziramakenga et al. (1995)
Půda obsahující zbytky <i>Elytrigia</i> <sup>a,c</sup>	3151	< DL -110	< DL – 26	Baziramakenga et al. (1995)
Výluh z humusu dubového listí	-	-	< DL	Pohlman a McColl (1988)
Výluh z humusu jedle douglasky	-	-	< DL – 68	Pohlman a McColl (1988)
Rozkládající se dřevo borovice žluté	-	-	-	Micales (1997)
Svrchní horizont <i>Picea abies</i>	< DL - 1829	160 - 370	60 – 165	Van Hees et al. (1996)
Podpovrchový horizont <i>Picea abies</i>	< DL	< DL - 40	< DL - 25	Van Hees et al. (1996)

<sup>a</sup> Převodní faktor 4.3 použitý k přepočtu μmol g<sup>-1</sup> půdy na μmol cm<sup>-3</sup> půdního roztoku.

<sup>b</sup> Průměrná hodnota z 6-ti odebraných vzorků hnědozemě (Dystric kambisol), na které roste měnící se vegetace.

<sup>c</sup> Lesní půda s vysokým obsahem humusu a železa.

< DL – pod detekčním limitem

## 6 INTERAKCE KOVŮ S ORGANICKÝMI KYSELINAMI

Kovy s organickými kyselinami spolu reagují na základě procesu komplexace, kdy dochází v půdním prostředí k mobilizaci a absorpci živin rostlinami či mikroorganismy, detoxifikaci kovů rostlinami, rozšíření mikrobiální činnosti v rhizosféře, nebo rozpouštění minerálních složek půdy vedoucí k podzolizaci (Jones, 1998).

Při tvorbě komplexních sloučenin dochází v roztoku k reakci (1), kde centrální atom ( $M_i$  - ion kovu), váže některé částice ( $L_i$  - ligandy),  $x$  a  $y$  jsou stechiometrické koeficienty.



Komplexy obsahují pouze jeden centrální atom, ale často více ligandů. Při vstupu kovového iontu do komplexu se mění jeho vlastnosti, zejména chemická reaktivita, redoxní potenciál apod. Stabilitu vzniklých komplexů popisuje tzv. konstanta stability  $K$ .

Stupeň komplexace kovu s organickou kyselinou závisí na druhu kyseliny (počet karboxylových skupin schopných komplexace), koncentraci kovu a pH. Mléčnan, mravenčan a octan mají jen jednu karboxylovou skupinu a tedy vykazují menší schopnost tvořit komplexy. Naopak jablečnan, citronan a šťavelan tvoří snadno komplexy např. s trojvaznými kationy jako je Al (Jones, 1998).

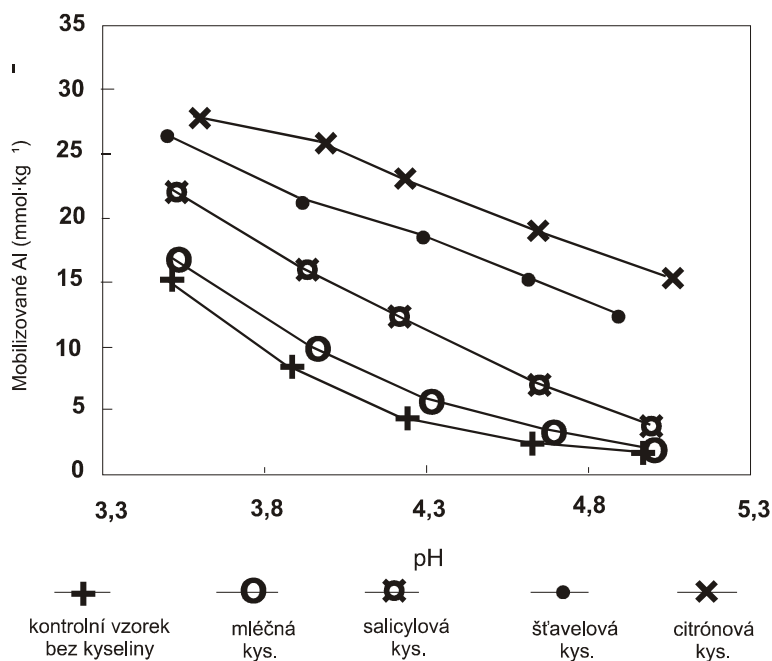
### 6.1 Experimentální studium interakcí prvků a minerálních fází s organickými kyselinami v půdním prostředí

K jednomu z prvků, který v půdním prostředí tvoří komplexy s organickými kyselinami, je podle studie Jonese a Darraha (1994) P. Jeho vstupování do komplexů kromě pH a koncentrace organických kyselin v půdě taktéž ovlivňuje typ půdy a to zejména její mineralogické složení. Pro tuto studii platí, že schopnost uvolňování anorganického P do půdy probíhá sestupně v řadě citronan > šťavelan > jablečnan > octan (Jones a Darrah, 1994). Vazba anorganického P probíhá na základě komplexace hlavně v přítomnosti citronanů o koncentraci > 100  $\mu\text{M}$  a šťavelanu, jablečnanu a vinanu při koncentraci > 1 mM (Jones a Darrah, 1994).

Přítomnost organických kyselin v prostředí může také způsobovat mobilizaci Al do roztoku a jeho transport v půdě. V konečném důsledku může dojít k procesu podzolizace, tj. přesunu Al a Fe ve formě komplexů s organickými látkami půdním profilem.

Při transportu prvků v organických komplexech dochází k ochuzení svrchního půdního horizontu a naopak obohacení spodního půdního horizontu o Al a Fe. Jiuyu et al. (2006) zjistili, že množství uvolněného Al nízkomolekulárními kyselinami vzrůstá v pořadí kyselina maleinová < mléčná < salicylová < vinná < jablečná < malonová < šťavelová < citrónová a vzniklé Al-komplexy mohou být

bud' v roztoku nebo také vázané na vyměnitelných pozicích v půdě odkud mohou být opět snadno uvolněny do roztoku. Z Obr. 12. je zřejmé, jak ovlivňuje pH mobilizaci Al.



**Obr. 12.** Množství uvolněného Al z půdy při různých pH a vlivu různých nízkomolekulárních organických kyselin (Jiuyu et al., 2006).

Jauregui a Reisenauer (1982) zkoumali rozpouštění syntetického  $\text{MnO}_2$  za přítomnosti jablečnanu a citronanu v kombinaci s oxidací a komplexací. Zjistili, že uvolňování Mn je velmi závislé na pH (při  $\text{pH} > 5$  se uvolní jen malé množství Mn). Jedná se tak o téměř zanedbatelné množství v porovnání s Fe a Al.

Jones et al. (1996) se zabývali možnostmi vyloučení Fe z minerálů ferrihydritu ( $\text{Fe}_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}$ ) a goethitu ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ). Podobně jako v případě oxidů Mn, je rozpouštění minerálů Fe závislé na pH - s rostoucím pH klesá schopnost mobilizace Fe.

Podle několika autorů, např. Jiuyu et al. (2006) a Jones a Darrah (1994), má kyselina šťavelová spolu s kyselinou citrónovou největší vliv na rozpouštění minerálů a mobilizaci různých prvků do půdního prostředí. Stillings et al. (1996) zkoumali rozpouštění živce při reakci s kyselinou šťavelovou. Specifický povrch plagioklasu ( $\text{An}_{22-76}$ ) po provedeném experimentu byl v přítomnosti šťavelové kyseliny a pH 3 a 5 o 1 až 2 řády větší než povrch původní. Největší nárůst plochy zaznamenal bytownit ( $\text{An}_{76}$ ) a andesin ( $\text{An}_{43}$ ) následován oligoklasem ( $\text{An}_{22}$ ). Experiment probíhal po dobu cca 230 až 800 hodin a dokázal, že zvyšování reaktivní plochy je ovlivněno zvyšující se koncentrací šťavelové kyseliny (při pH 3, 4 a 5). Autoři však připouští, že možný nárůst plochy může být také způsoben srážením sekundárních minerálů s vysokým specifickým povrchem, např. kaolinit ( $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) a whewellit ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Stillings et al., 1996).

## 7 METODIKA

### 7.1 Pevná fáze

Jako pevná fáze byl použit popílek z Kovohutí Příbram zachycený na tkaninových filtrech po ochlazení spalin v poslední dohořivací komoře pomocí alkalické skládkové vody. Popílek byl sám o sobě dostatečně jemný, a tak nebylo potřeba jej jakýmkoli dalším způsobem upravovat. Popílek byl získán za pomoci technického ředitele Kovohutí Příbram a.s. Ing. Zdeňka Kunického. Mineralogické složení popílku je uvedeno v následující Tab. 6.

**Tab. 6.** Mineralogické složení popílku (nepublikovaná data, Ettler).

Minerál	Zastoupení (%)
Caracolit ( $\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$ )	29,8
Thenardit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	15,5
Sylvín (KCl)	3,4
$\text{KPb}_2\text{Cl}_5$	9,6
Lithargit (PbO)	0,3
Galenit (PbS)	1,4
Halit (NaCl)	39,9

### 7.2 Experimentální protokol

Při časovém loužícím experimentu bylo cílem zjistit možnou reaktivitu popílků v simulovaném půdním prostředí. Pro simulaci kyselého půdního prostředí v oblasti rhizosféry bylo použito nízkomolekulárních organických kyselin (kyselina octová –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , kyselina šťavelová -  $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$  a kyselina citrónová -  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), které se v půdách nejběžněji vyskytují (Jones, 1998).

#### 7.2.1 Příprava roztoků

Připraveny byly tři typy loužících roztoků: 0,5 mM octan (výluh typu A - acetát), 0,5 mM šťavelan (výluh typu O - oxalát) a 0,5 mM citronan (výluh typu C - citrát) každý o celkovém objemu 2 litry. Iniciální hodnoty pH, Eh a konduktivita jednotlivých loužících roztoků jsou uvedeny v Tab. 7.



**Tab. 7.** Hodnoty pH, Eh a konduktivita jednotlivých loužicích roztoků.

	pH	Eh (mV)	konduktivita (μS/cm)
<b>acetát</b>	4,06	310	26,3
<b>oxalát</b>	3,26	333	153,2
<b>citrát</b>	3,45	339	109,5

Síla loužicích roztoků (0,5 mM) byla zvolena na základě koncentračního rozmezí nízkomolekulárních organických kyselin v půdním roztoku z Tab. 4. (Jones, 1998).

### 7.2.2 Laboratorní experiment

Loužicí experiment byl proveden v HDPE lahvičkách (P-Lab, CZ) o objemu 50 ml. Do každé lahvičky byla odměřena navážka pevné fáze (5 g) a loužicí činidlo (50 ml), tak aby byl zachován poměr roztok/pevná fáze (L/S) 10. Pro každé loužicí činidlo bylo provedeno měření v sedmi časových intervalech 0,5, 1, 2, 12, 24, 48 a 168 hodin. Pro každý časový horizont byly použity dvě repliky a slepý vzorek, tj. celkem 63 lahviček. Loužení probíhalo na třepačce typu LT 2 (60 rpm). Během třepání byly lahvičky obaleny v alobalu, aby nedošlo fotooxidaci organických kyselin. Po uběhnutí daných časových intervalů, byly lahvičky vloženy do centrifugy (Janetzki, typ K23) a roztok byl odstředěn při rychlosti otáček min. 1500/min. Poté byly lahvičky otevřeny a roztok byl přefiltrován přes membránový filtr Millipore® 0,1 μm, který zamezí průniku případných koloidů Fe a Al, které by se v roztoku mohly vyskytovat. Okamžitě po přefiltrování byly ve výluzích změřeny základní fyzikálně-chemické parametry (pH, Eh, konduktivita a teplota). Získané výluhy byly poté převedeny do čistých HDPE lahviček o objemu 50 ml a připraveny pro další zpracování.

Výluhy bylo dále nutné rozdělit a zředit podle požadavků pro jednotlivá měření. 20 ml neředěného výluhu bylo použito na změření alkalinity. Pro měření na FAAS, ICP-MS a ICP-OES byl výluh ředěn do 2% HNO<sub>3</sub> (Merck, SRN) a pro měření na HPLC bylo nutné výluh naředit do deionizované vody. Veškeré ředění získaných výluhů probíhalo v 10 ml vialkách pomocí přesných automatických pipet (Finnpipette®).

## 7.3 Analýza výluhů

### 7.3.1 Analýza fyzikálně-chemických parametrů

Fyzikálně-chemické parametry výluhů byly změřeny okamžitě po přefiltrování roztoků. pH bylo měřeno pomocí digitálního pH-metru Handylab 1 (firmy Schott-Geräte, SRN) s kombinovanou elektrodou Schott L 7137 A a s integrovanou teplotní sondou. Přístroj byl kalibrován vůči standardům

Schott (pH 4,01 a 7,00). Hodnoty pH byly měřeny s přesností  $\pm 0,1$ . Současně probíhalo měření teploty s přesností  $\pm 0,1$  °C.

Měření redoxního potenciálu (Eh) bylo měřeno pomocí digitálního pH-metru Handylab 1 (Schott-Geräte, SRN) vybaveného platinovou redox elektrodou Schott PT 737 A (Pt-Ag/AgCl). Přístroj byl kalibrován standardním roztokem o hodnotě 220 mV (Mettler-Toledo, Švýcarsko). Výrobce udává přesnost měření  $\pm 0,5$  mV.

Měření vodivosti (konduktivity  $\kappa$ ) a teploty bylo prováděno pomocí konduktometru Handylab LF 1 (Schott-Geräte, SRN) s vodivostní měřicí celou LF 513 T a teplotním čidlem. Přístroj byl kalibrován standardním roztokem Schott o známé vodivosti 1,41 mS/cm (při 25 °C). Přesnost měření je daná výrobcem na  $\pm 0,001$  mS/cm.

### 7.3.2 Alkalinita

Alkalinita (kyselinová neutralizační kapacita,  $\text{KNK}_{4,5}$ ) vyjadřuje množství odměrného roztoku kyseliny nutné k „neutralizaci“ výluhu do koncového bodu titrace při pH 4,5 a udává koncentraci všech látek schopných „neutralizace“. Je definována jako suma bází, v našem případě zejména karbonátových forem, které jsou titrovatelné kyselinou.

Alkalinita byla měřena pomocí titrace 0,05 M HCl na automatickém titrátoru Schott TitroLine Easy. Při měření alkalinity bylo použito 20 ml přefiltrovaného a neředěného výluhu. Spotřeba kyseliny (ml) odpovídala počtu ekvivalentů forem nekonzervativních iontů (např.  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) a disociovaných kyselin (octová, šťavelová a citrónová).

### 7.3.3 Anionty

Stanovení síranů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) jako celkové síry bylo provedeno na přístroji ICP-OES (Thermo IRIS Intrepid II XSP) v Geologickém ústavu AVČR v Praze Suchdole. Operátorem byl RNDr. Jan Rohovec, PhD.

Ostatní anionty byly změřeny pomocí kapalinové chromatografie (Dionex ICS-2000) na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK. Zde byl operátorem RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

### 7.3.4 Hlavní kationy a stopové prvky

Koncentrace vybraných kationů a stopových prvků (K, Na, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, Pb, Zn a Si) byly stanoveny na plamenném atomovém absorpčním spektrofotometru (FAAS, Varian SpectrAA 200 HT). Měření bylo provedeno za standardních analytických podmínek v Laboratořích geologických ústavů PřF UK za asistence RNDr. Ondřeje Šebka. Pro měření na FAAS bylo nutno připravit standardní roztoky pro všechny tři matrice - organické kyseliny. Při přípravě těchto roztoků byl použit standard Merck IV (Merck, SRN), roztok Si a 2%  $\text{HNO}_3$  (Merck, SRN).

Koncentrace dalších kationů a stopových prvků (As, Sb, Al, Co, Ni, Cd, Cr) byly stanoveny pomocí hmotového spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS), VG Elemental PlasmaQuad 3 (UK) na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK (operátor Doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.)

### **7.3.5 Termodynamické modelování**

Pro termodynamické modelování a zjištění speciace kovů a saturačního indexu ve výluzích byl použit geochemický program PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo, 1991). Pro modelové výpočty byla použita databáze MINTEQ.dat odvozená ze speciálního programu MINTEQA2 (Allison et al., 1991).

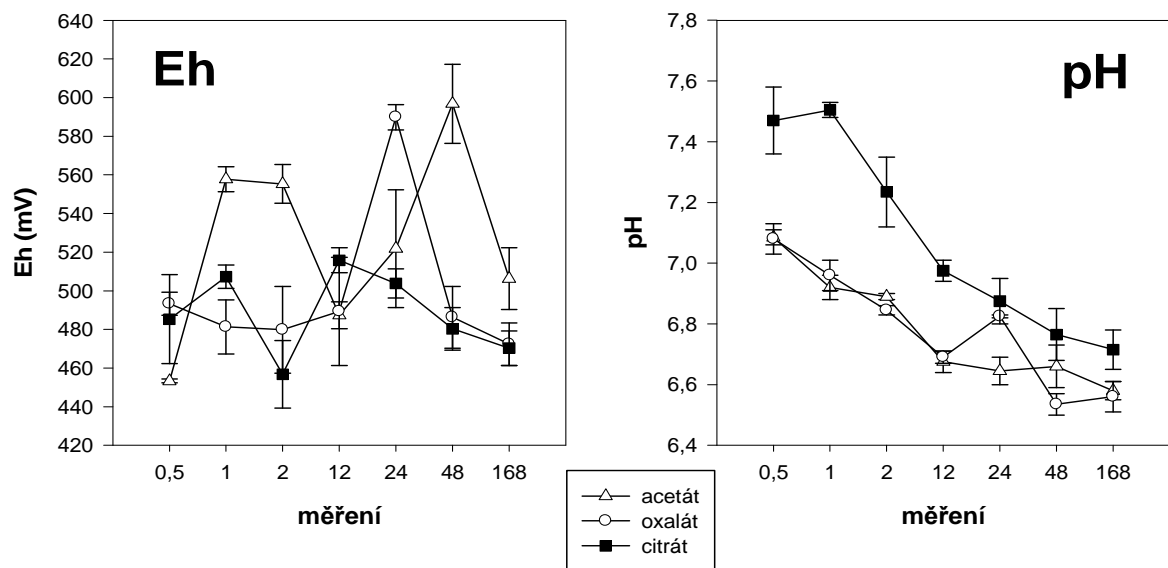
## **8 VÝSLEDKY**

### **8.1 Fyzikálně-chemické parametry**

#### **8.1.1 Změny pH a Eh během loužení**

Začátek experimentu je charakterizován vysokým nárůstem pH oproti původním hodnotám pH u jednotlivých organických kyselin. Podle Tab. 7. je zvýšeno pH u kyseliny octové o 3 stupně pH, u kyseliny šťavelové o 3,8 stupně pH a u kyseliny citrónové dokonce o 4 stupně pH. Tento prudký nárůst pH na začátku loužení je zřejmě způsoben rychlým uvolňováním jednotlivých sloučenin z pevné fáze do roztoku. Během dalšího loužení popítku pH rovnoměrně klesá v případě všech tří použitých kyselin. Vysvětlit si to pravděpodobně lze neustálým uvolňováním  $H^+$  do roztoku při reakci kyseliny s pevnou látkou. V případě kyseliny šťavelové a octové je vývoj pH během loužení téměř identický. Jen na konci měření je patrná odchylka v případě kyseliny šťavelové, kdy po 24-hodinovém loužení mírně pH vzroste. Důvodem může být náhlá spotřeba  $H^+$  při srážecí reakci. Při loužení pevné látky kyselinou citrónovou začíná pH na vyšší hodnotě než u ostatních dvou kyselin. Zde zůstává po celou dobu loužení. Důvodem by mohla být větší iontová síla kyseliny. Na Obr. 13. lze vidět podrobný vývoj pH při jednotlivých měřeních.

Hodnoty Eh jsou v případě všech tří kyselin velmi variabilní. U kyseliny citrónové jsou patrné nejmenší výkyvy, naopak u kyseliny octové jsou výkyvy největší. Rozmezí naměřených hodnot kolísá od 450 mV do 600 mV. Změny ve vývoji Eh jsou zobrazeny na Obr. 13.



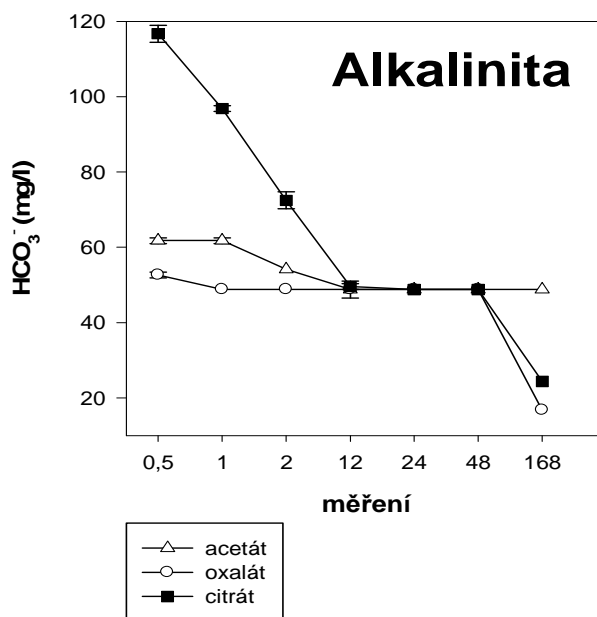
**Obr. 13.** Změny pH a Eh při loužícím experimentu (výluhy typu A, O a C).

### 8.1.2 Konduktivita a teplota

Specifická konduktivita byla měřena při experimentu u všech tří kyselin. Ve všech třech případech dosahovala podobných hodnot v rozmezí od 43,65 mS/cm do 48,95 mS/cm. Tyto vysoké hodnoty ukazují na vysoké množství rozpuštěných solí v roztoku. Experiment probíhal při teplotě  $22 \pm 3$  °C.

### 8.1.3 Alkalinita

Na Obr. 14. je zobrazen vývoj alkalinity (kyselinové neutralizační kapacity,  $KNK_{4,5}$ ) během loužícího experimentu. Hodnoty po 12, 24 a 48 hod experimentu mají stejnou hodnotu v případě všech kyselin. Mírně se liší v posledním měřeném čase. Naopak na začátku se hodnoty značně odlišují. U kyseliny citrónové (116,7 mg  $HCO_3^-/l$ ) se po 0,5 hod experimentu jedná o více než dvojnásobnou hodnotu oproti hodnotě kyseliny šťavelové (52,63 mg  $HCO_3^-/l$ ) a o něco menší rozdíl je v případě kyseliny octové (61,78 mg  $HCO_3^-/l$ ). Pokles koncentrace  $HCO_3^-$  v roztoku může být způsoben srážením pevných karbonátů (viz kap. 9.3.2).



**Obr. 14.** Změny alkalinity při loužícím experimentu (výluhy typu A, O a C).

Naměřené fyzikálně-chemické parametry pro všechny tři kyseliny jsou podrobně uvedeny v příloze I.

## 8.2 Uvolňování prvků do výluhu

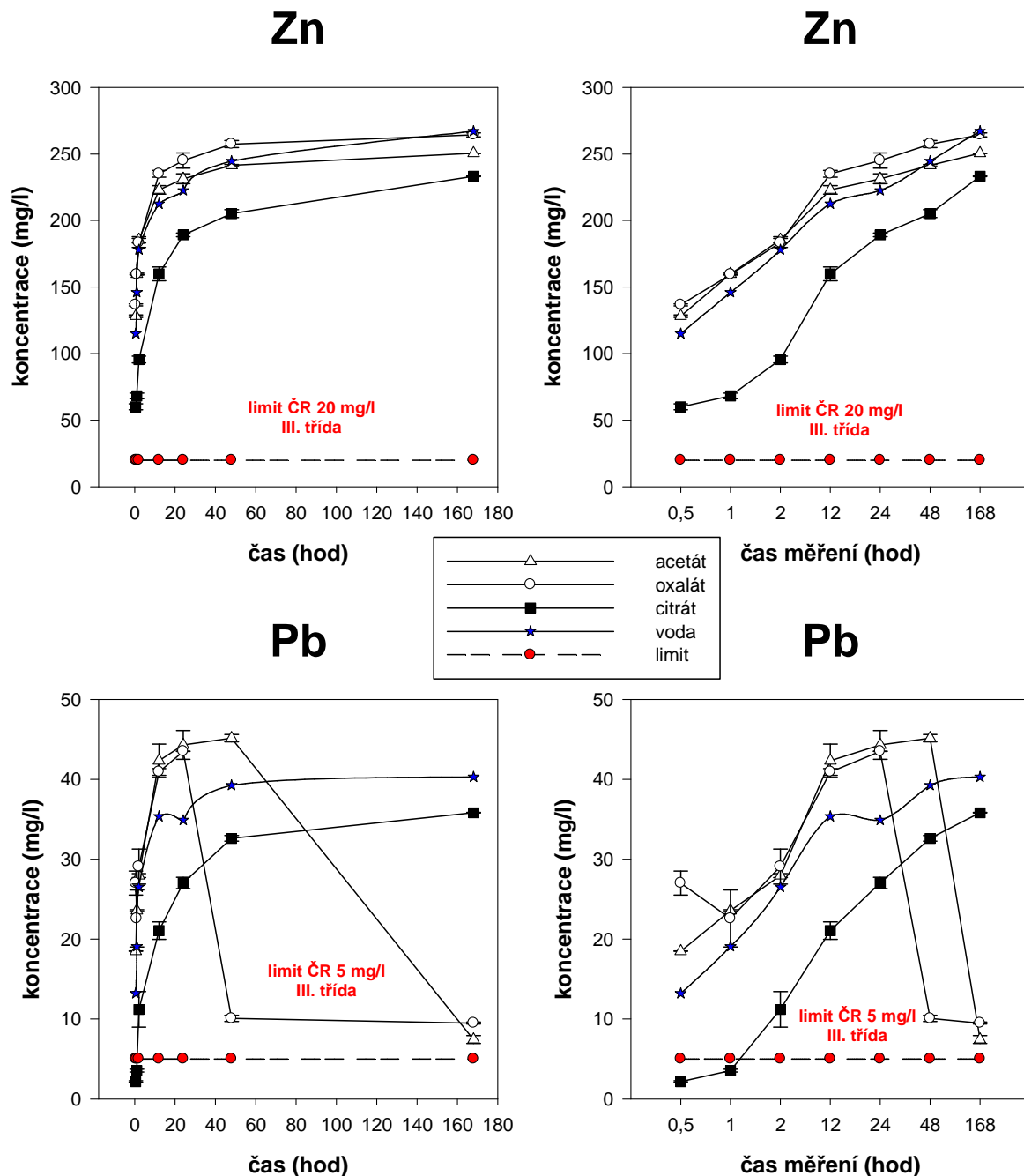
### Zinek

Na Obr. 15. je zobrazen podrobný průběh loužení Zn z popílku do kyseliny octové, šťavelové a citrónové. Vývoj všech křivek je velmi podobný. Do 48 hod loužení je nárůst Zn v roztoku poměrně vysoký. Hodnoty po 48 hodinách dosahují v jednotlivých kyselinách průměrně 235 mg/l Zn (acetát - 241,3 mg/l Zn, oxalát - 257,3 mg/l Zn, citrát - 205,2 mg/l Zn). Po 48 hod pak množství Zn v roztoku už jen pomalu roste. Nejstrmější křivka byla pozorována u kyseliny citrónové, která začíná na nejnižších hodnotách (60,0 mg/l Zn) a končí na hodnotě blíží se hodnotám ostatních dvou kyselin (acetát - 250,4 mg/l Zn, oxalát - 264,3 mg/l Zn a citrát - 233,2 mg/l Zn). Vývoj koncentrace Zn v roztocích kyseliny octové a šťavelové si je velmi podobný v naměřených hodnotách, naopak kyselina citrónová uvolňuje do roztoku významně menší množství Zn.

### Olovo

Olovo vykazuje nejvariabilnější chování při uvolňování do jednotlivých typů výluhů. Naměřené koncentrace Pb v kyselině citrónové jsou ze všech kyselin nejnižší a až po 48 hod loužení nabývají vyšších hodnot (48 hod - 32,6 mg/l Pb, 168 hod - 35,8 mg/l Pb) než je tomu v případě ostatních dvou kyselin. Množství rozpuštěného Pb navíc s časovou osou stále roste. To naopak nebylo pozorováno u kyselině šťavelové a octové. Zlomovým okamžikem pro kyselinu šťavelovou je 24 hod a pro kyselinu

octovou 48 hod loužení, kdy nastává prudký pokles koncentrací Pb. Pro kyselinu octovou je pokles koncentrace z hodnoty 45,2 na 7,6 mg/l Pb a pro kyselinu šťavelovou z hodnoty 43,5 na 10,1 mg/l Pb. Na Obr. 15. je zobrazen graf znázorňující rozpouštění Pb v jednotlivých kyselinách, deionizované vodě (Slavíková, 2005) a limity vyluhovatelnosti pro ČR (Vyhláška MŽP č. 383/2001 Sb.)



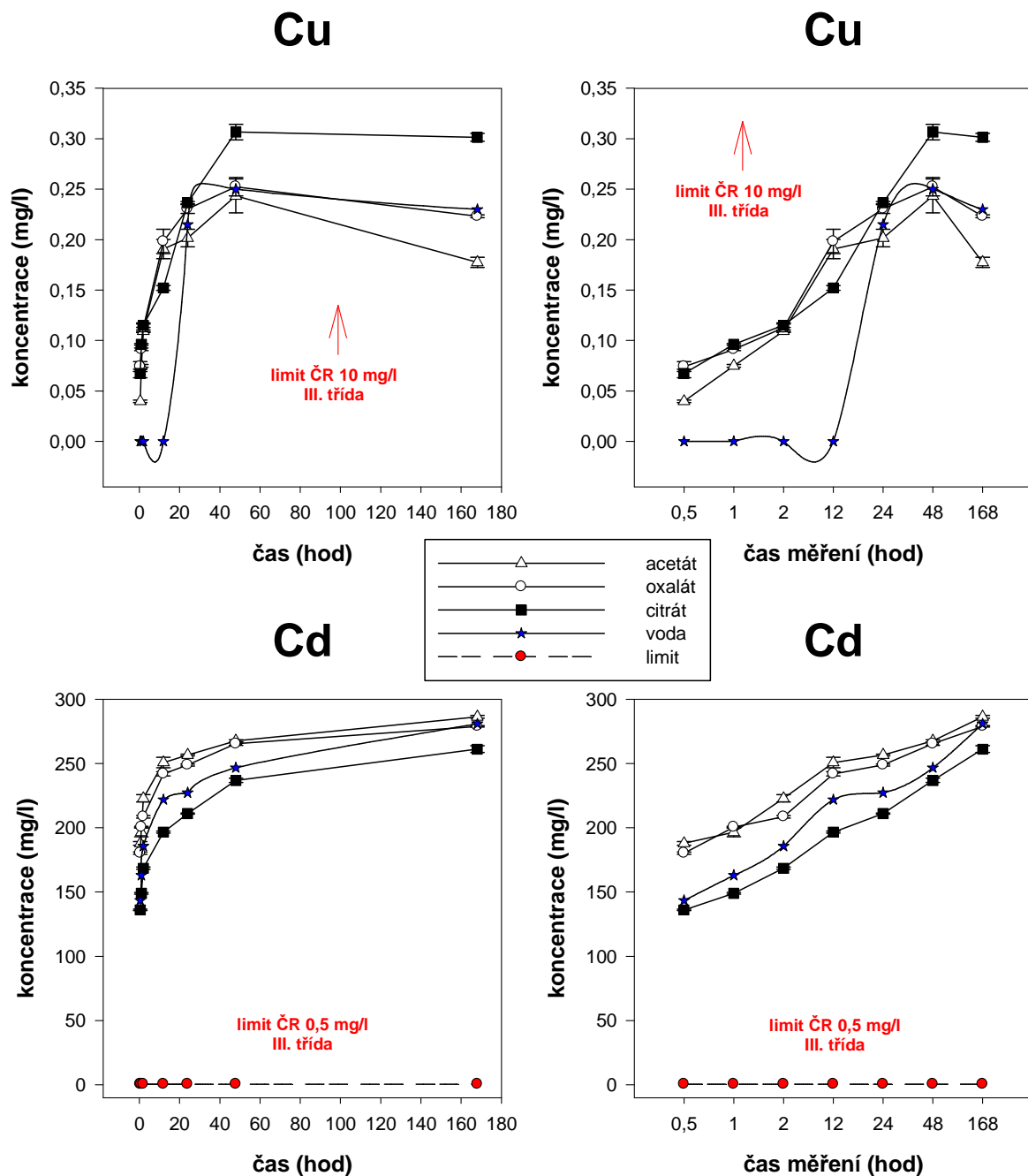
**Obr. 15.** Vývoj koncentrace kationů (Zn, Pb) ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

## **Měď**

V případě uvolňování Cu do roztoku během loužení je podobný vývoj u všech tří kyselin. Tento trend trvá až do 48 hod loužení (acetát – 0,2 mg/l Cu, oxalát – 0,3 mg/l Cu a citrát – 0,3 mg/l Cu). Poté dochází ke stabilizaci loužících křivek a mírnému poklesu Cu ve výluzích. U kyseliny octové je pokles koncentrace Cu nejvýraznější, u kyseliny šťavelové je méně výrazný a u kyseliny citrónové dochází jen k mírnému úbytku rozpuštěné Cu (Obr. 16.).

## **Kadmium**

Kadmium má velmi podobný vývoj jako Zn (maxima okolo 280 mg/l). Nejvyšší nárůst rozpuštěného Cd je do 24 hod (acetát – 256,6 mg/l Cd, oxalát – 248,8 mg/l Cd a citrát – 211,1 mg/l Cd), popřípadě do 48 hod experimentu. Poté dochází ke stabilizaci loužících křivek a naměřené hodnoty se jen pomalu zvyšují. Nejméně Cd je rozpuštěno v kyselině citrónové. Naopak podobné hodnoty jsou pro kyselinu octovou a kyselinu šťavelovou. Při srovnání se Zn lze také říci, že strmost křivek je patrně větší v případě Cd než u Zn. Vývoj rozpouštění Cd během loužení je zobrazen na Obr. 16.



**Obr. 16.** Vývoj koncentrace kationů (Cu, Cd) ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

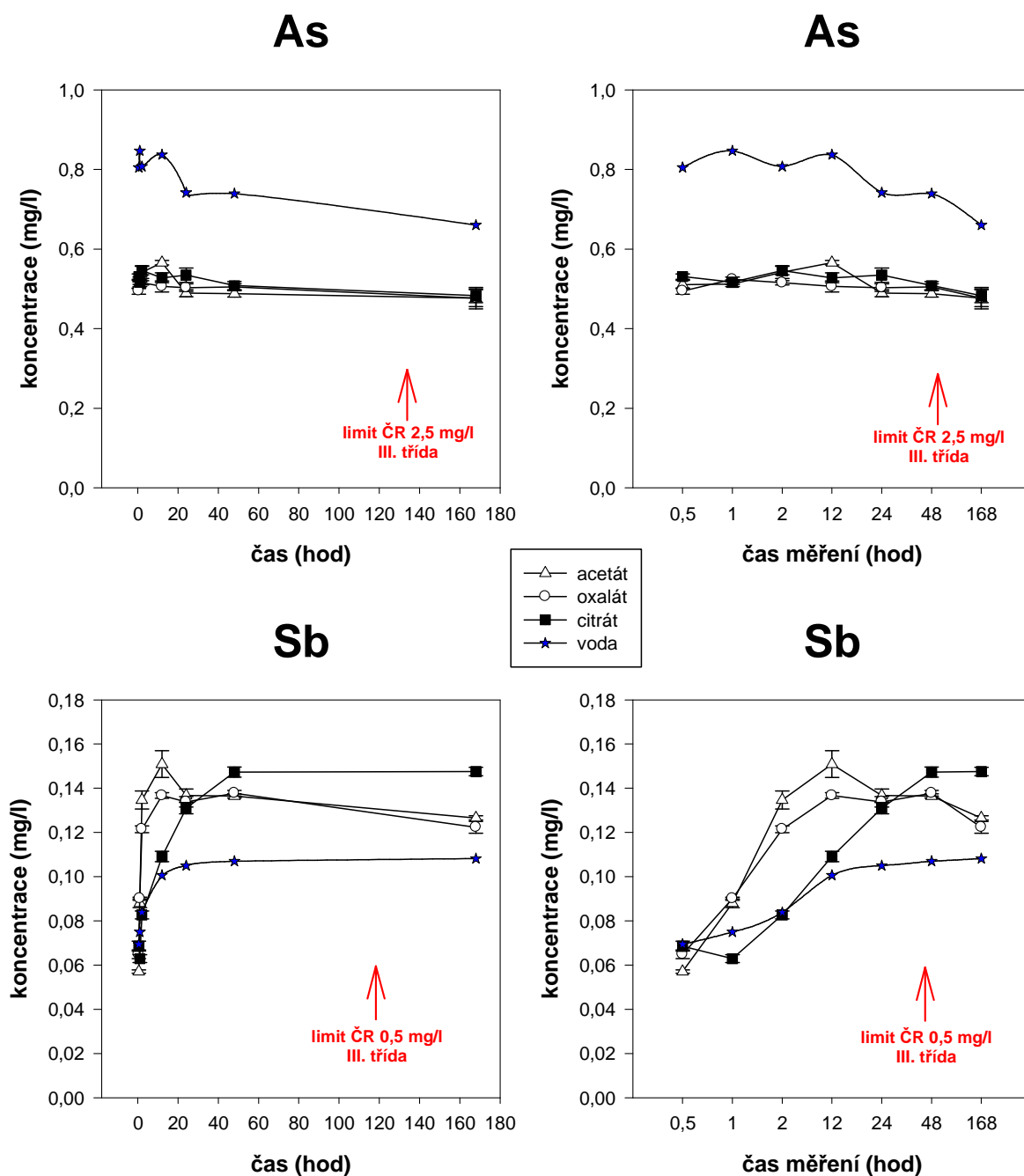
### Arsen

Na Obr. 17. je znázorněn vývoj uvolňování As do výluhu. Všechny tři křivky kyselin na grafu mají s malými odchylkami stejný průběh. Naměřené hodnoty se po celou dobu měření pohybují v rozmezí hodnot 0,6 mg/l As až 0,5 mg/l As. Od 24 hod je pak patrná mírná tendence snižování rozpuštěného As v loužícím roztoku.



## Antimon

Na rozdíl od As jsou křivky znázorňující průběh rozpouštění Sb v loužících roztocích během experimentu značně odlišné. Opakovaně se podobá křivka kyseliny šťavelové a octové, ale kyselina octová dosahuje vyšších maxim po 12 hod loužení (acetát – 0,2 mg/l Sb, oxalát – 0,1 mg/l Sb). Poté nastává významnější pokles až po 48 hod měření. V případě kyseliny citrónové začíná nárůst rozpuštěného Sb až po hodinovém loužení a postupně stoupá až do 48 hod (0,1 mg/l Sb), kdy pak stagnuje až do konce měření. Vše je zobrazeno na Obr. 17.



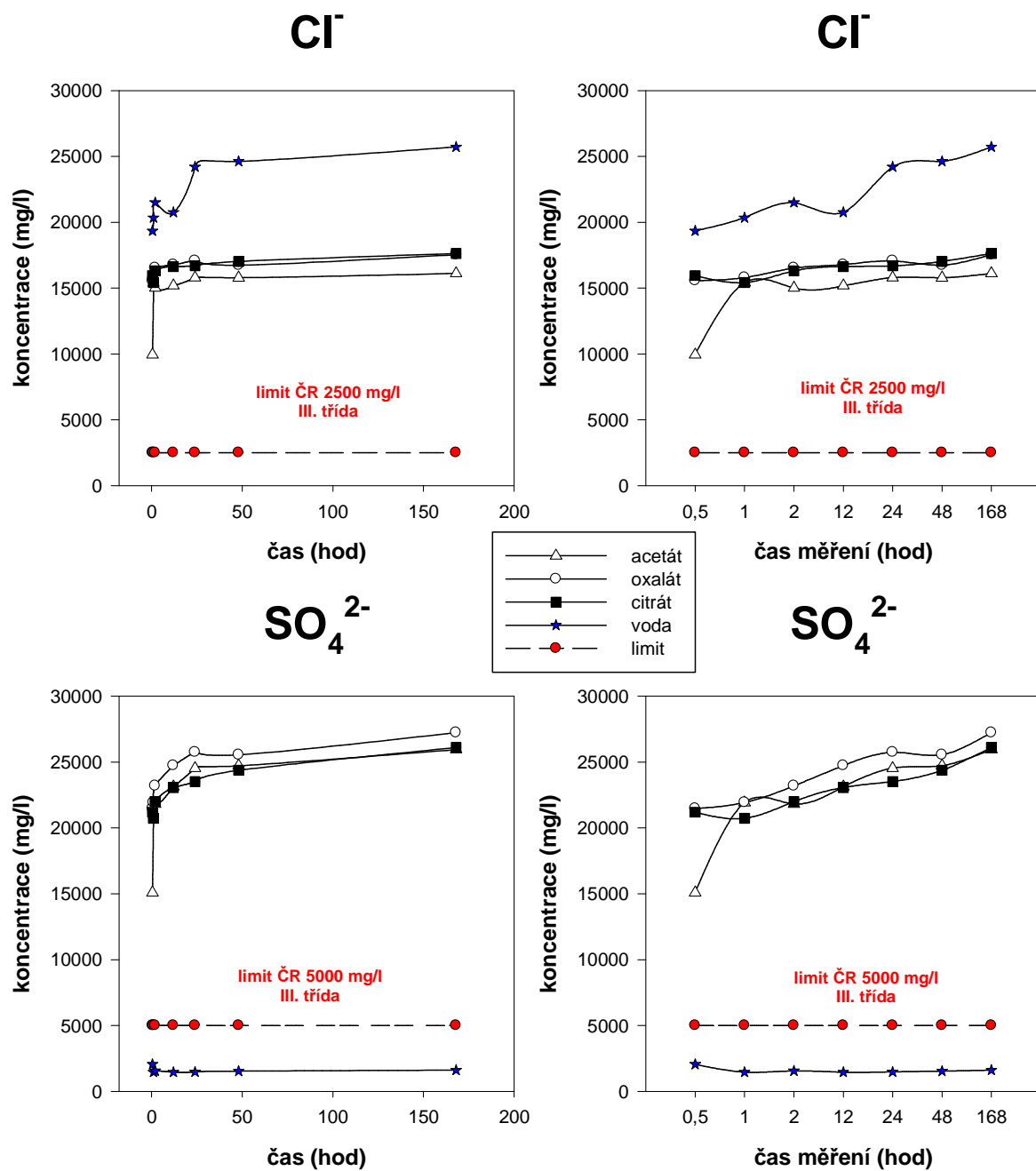
**Obr. 17.** Vývoj koncentrace kationů (As, Sb) ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

## Chloridy

Vyjma kyseliny octové, která jediná začíná po 0,5 hodinovém trvání experimentu na hodnotě 9955 mg  $\text{Cl}^-/\text{l}$ , je koncentrace  $\text{Cl}^-$  v roztoku podobná u všech tří kyselin (15000 až 17000 mg  $\text{Cl}^-/\text{l}$ ). S rostoucím časem mírně roste koncentrace  $\text{Cl}^-$  v roztoku. Naopak křivka, která znázorňuje rozpouštění popílku v deionizované vodě, je více variabilní a s rostoucím časem zřetelněji stoupá. Kromě křivky deionizované vody, ve které byly rozpouštěny popílky ze stejného zdroje (Slavíková, 2005), jsou na Obr. 18. také zobrazeny limity vyluhovatelnosti pro ČR pro  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  (Zákon č. 185/2001 Sb. a vyhláška MŽP č. 383/2001 Sb.)

## Sírany

Sírany mají při loužícím experimentu podobně jako chloridy stejnou tendenci mírného růstu, nicméně hodnoty koncentrací  $\text{SO}_4^{2-}$  v roztoku jsou podstatně vyšší. Při loužení popílků v deionizované vodě nebylo dosaženo tak vysokých koncentrací jako při loužení v kyselinách, ale limity III. třídy vyluhovatelnosti  $\text{SO}_4^{2-}$  byly překročeny pro všechny typy kyselinových výluhů (Obr. 18.).



**Obr. 18.** Vývoj koncentrace chloridů a síranů ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

## 8.3 Termodynamické modelování

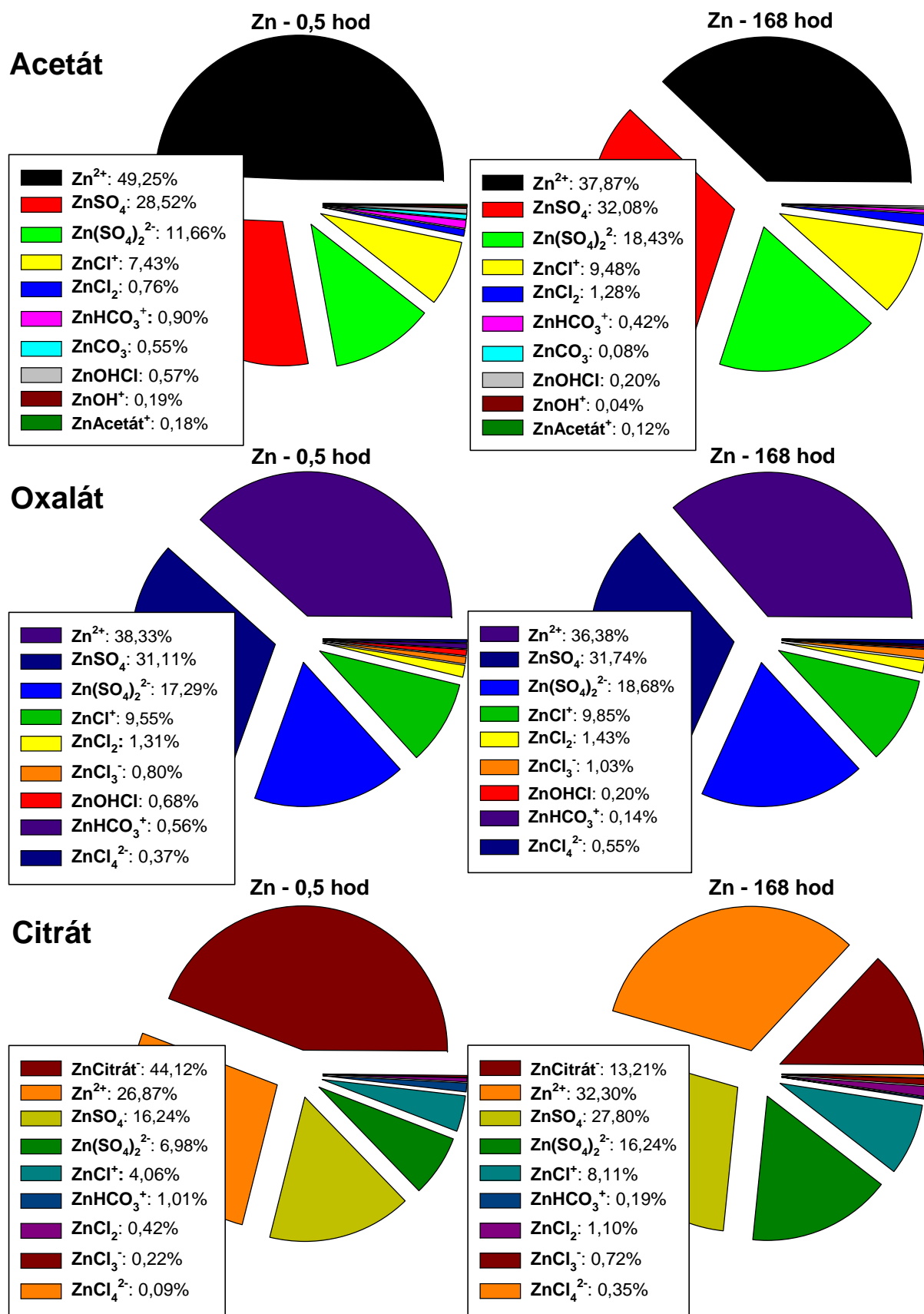
### 8.3.1 Speciace prvků v roztoku

#### Zinek

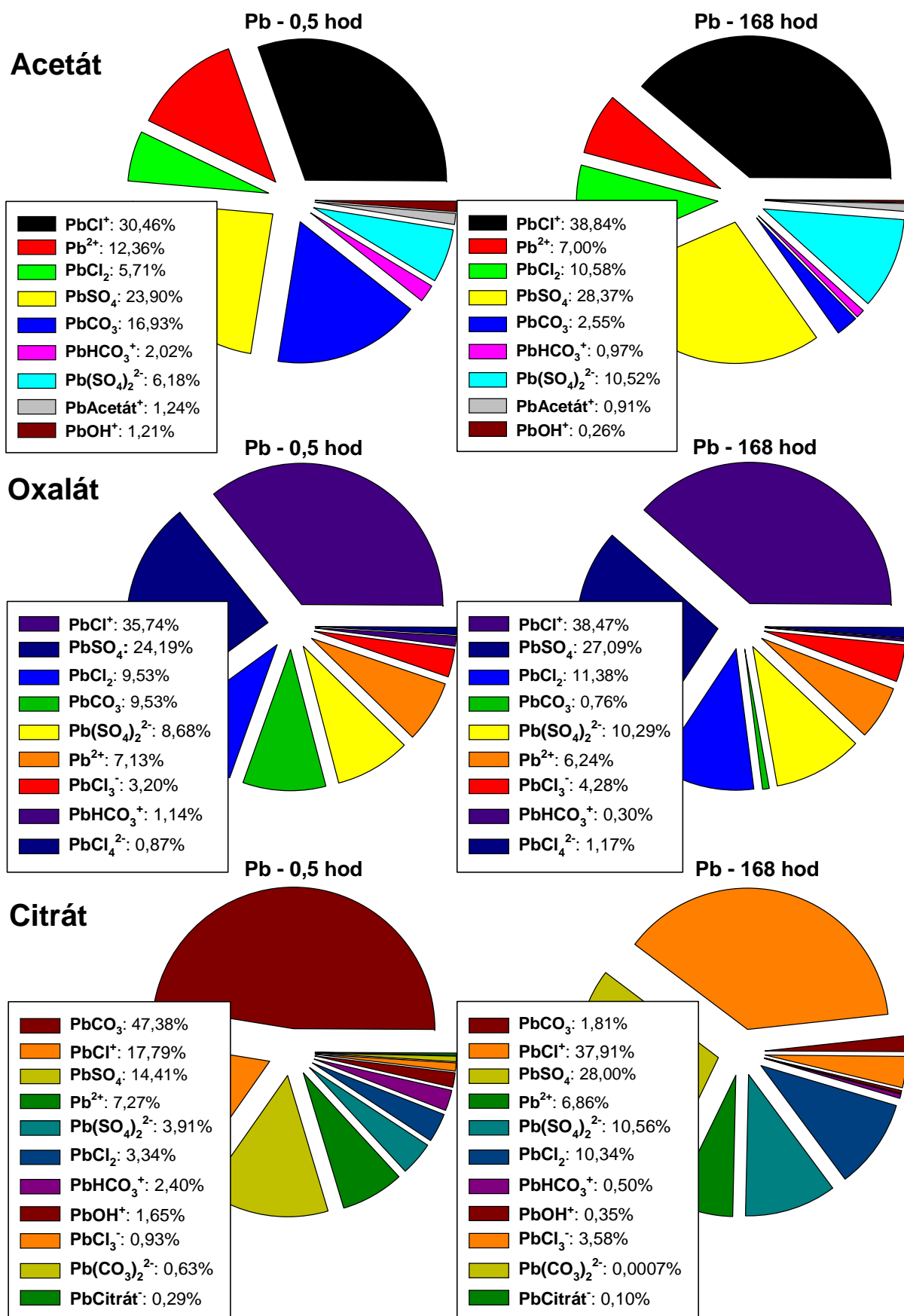
Ve výluzích kyseliny octové a kyseliny šťavelové jsou podobně zastoupeny nejhojnější formy výskytu Zn. Patří mezi ně volná iontová forma  $\text{Zn}^{2+}$ , síranové komplexy ( $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ) a chloridové komplexy ( $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ ). K méně častým formám pak patří např. uhličitanové, hydrogenuhličitanové nebo acetátové komplexy či  $\text{ZnAcetát}^+$ . Míra zastoupení komplexů kovů se šťavelany nebyla stanovena neboť disociační konstanty pro tento systém nejsou známy a tedy nejsou přítomny v databázi PHREEQC-2. Na rozdíl od kyseliny octové a šťavelové je ve výluzích kyseliny citrónové nejvíce zastoupen komplex  $\text{ZnCitrát}^-$  (0,5 hod – 44,1% Zn, 168 hod – 13,2% Zn). Poté jsou ve výluzích zastoupeny obdobné komplexy Zn jako ve výše zmíněných dvou kyselinách. Na Obr. 19. jsou uvedené koncentrace jednotlivých komplexů po 0,5 hod a 168 hod loužení ve všech třech kyselinách. Z jednotlivých grafů je zřejmé, že během loužení u všech tří kyselin dochází k nárůstu pouze chloridových a síranových komplexů a jen v případě výluhu kyseliny citrónové také k nárůstu volné iontové formy  $\text{Zn}^{2+}$ . Nejvýraznějším pokles koncentrace během loužení je pak u citrátového komplexu ( $\text{ZnCitrát}^-$ : 0,5 hod – 44,1%, 168 hod – 13,2%).

#### Olovo

Komplexy Pb ve výluzích všech tří kyselin mají nejvíce variabilní zastoupení. Vysoké je zejména zastoupení chloridových komplexů ( $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbCl}_2(\text{aq})$  a  $\text{PbCl}_3^-$ ). V průměru dosahují u acetátového výluhu 42,8%, u oxalového výluhu 51,3% a u citrátového výluhu 37,0% z celkové speciace Pb. Vysoké zastoupení vykazují také síranové komplexy ( $\text{PbSO}_4(\text{aq})$  a  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ), jejichž koncentrace se spolu s chloridovými komplexy v průběhu loužení zvyšuje. Jejich průměrné procentuelní zastoupení ve výluzích se pohybuje od 28 až do 41% (acetát – 34,5%, oxalát – 40,8%, citrát – 28,4%). Ve výluhu kyseliny citrónové je po 0,5 hod loužení nejvíce obsaženo  $\text{PbCO}_3(\text{aq})$  (47,4%). Koncentrace uhličitanů ale v průběhu loužení značně klesají (po 168 hod loužení je koncentrace  $\text{PbCO}_3(\text{aq})$  v citrátu pouze 1,8%) Kromě uhličitanů a hydrogenuhličitanů se ve všech třech výluzích vyskytuje i volná iontová forma  $\text{Pb}^{2+}$ . V případě acetátu můžeme mluvit ještě o  $\text{PbAcetát}^+$  a  $\text{PbOH}^+$ . U citrátového výluhu patří mezi významnější komplexy Pb také  $\text{PbOH}^+$  a  $\text{PbCitrát}^-$ . Nejvýraznější změny ve složení výluhu během 168 hod experimentu lze pozorovat u citrátového výluhu. Výrazný pokles uhličitanů a hydrogenuhličitanů je kompenzován velkým nárůstem síranových a chloridových komplexů. Naopak koncentrace volné iontové formy  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbOH}^+$  a  $\text{PbCitrát}^-$  se během loužení příliš nemění.



**Obr. 19.** Speciace jednotlivých kontaminantů Zn ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.



**Obr. 20.** Speciace jednotlivých kontaminantů Pb ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.

## Měď

Absolutně převažující specíí Cu je v případě výluhu kyseliny octové volná iontová forma  $\text{Cu}^{2+}$ . Po 0,5 hod loužení je podíl  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku roven 60,7% a dále se v průběhu loužení ještě zvýší na 71,1%. Další významnější složkou octového výluhu jsou  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCO}_3$  a  $\text{Cu(OH)}_2$ , které však oproti  $\text{Cu}^{2+}$  dosahují jen mírně zvýšené koncentrace. Podobně jako u Pb se v průběhu loužení zvyšují koncentrace síranových a chloridových komplexů a naopak klesají koncentrace  $\text{CuCO}_3$  a  $\text{Cu(OH)}_2$ . Velmi malé je zastoupení  $\text{CuAcetát}^+$ , jež se v průběhu experimentu téměř nemění. V případě kyseliny šťavelové je také nejhojnější volná iontová forma  $\text{Cu}^{2+}$  (0,5 hod – 60,4% Cu, 168 hod – 71,6% Cu). Kromě  $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$  (průměrně 6,3% Cu) patří k dalším významným formám ve výluhu  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  (průměrně 17,9% Cu),  $\text{CuCO}_3(\text{aq})$  a chloridové komplexy  $\text{CuCl}^+$  a  $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ . I zde v případě výluhu kyseliny šťavelové je u probíhajícího experimentu výrazný pokles koncentrace uhličitánového komplexu a  $\text{Cu(OH)}_2$ . Na rozdíl od dvou výše zmíněných kyselin je procentuálně nejvýznamnější skupinou v případě loužení kyselinou citrónovou ve výluhu komplex  $\text{CuCitrat}^-$ . Jeho zastoupení je po 0,5 hod loužení 74,2% a po 168 hod 60,1% z celkové speciace Cu. K dalším významným komplexům patří podobně jako u kyseliny šťavelové  $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$ , volná iontová forma  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCO}_3(\text{aq})$  a  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ . Výrazný je u výluhu kyseliny citrónové nárůst koncentrace volné iontové formy  $\text{Cu}^{2+}$  během experimentu (o více než 20%). Podobně jako u oxalového výluhu značně klesají v průběhu loužení koncentrace  $\text{CuCO}_3(\text{aq})$  a  $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$ . Méně výrazněji naopak rostou koncentrace síranových a chloridových komplexů. Méně zastoupené formy jsou spolu s těmi nejvýznamnějšími zobrazeny na Obr. 21.

## Kadmium

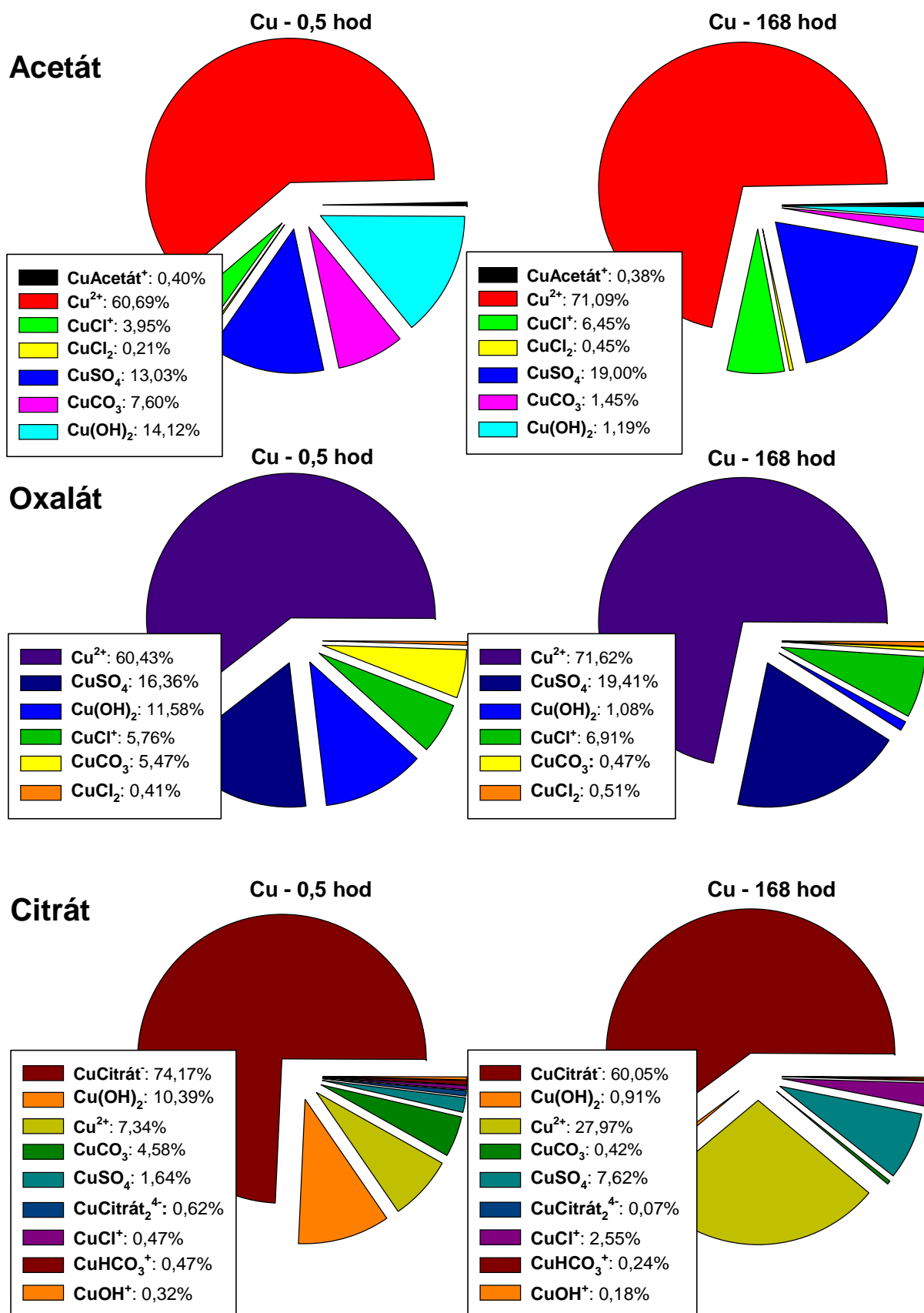
Ve všech třech kyselinách je Cd vázáno převážně na chloridové komplexy ( $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2(\text{aq})$  a  $\text{CdCl}_3^-$ ). V kyselině octové se takto po 0,5 hod loužení váže 76,2% Cd, v kyselině šťavelové 89,1% Cd a v kyselině citrónové 73,7% z celkové speciace Cd. Na konci experimentu po 168 hod loužení se vazba do těchto komplexů zvýší (acetát – 84,2% Cd, oxalát – 90,2% Cd, citrát – 83,9% Cd). Kromě chloridů jsou také významné síranové komplexy ( $\text{CdSO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{Cd(SO}_4)_2^{2-}$ ). V případě kyseliny octové se jedná v průměru o 12,8% Cd, u kyseliny šťavelové o 6,8% a u kyseliny citrónové o 12,8% Cd. Volná iontová forma  $\text{Cd}^{2+}$  se v loužících roztocích vyskytuje v jednotkách %. Pod jedno procento se v loužících roztocích vyskytuje další formy, např.  $\text{CdHCO}_3^+$  u kyseliny citrónové a šťavelové. U kyseliny octové se v roztoku kromě  $\text{CdHCO}_3^+$  vyskytuje i  $\text{CdAcetát}^+$ ,  $\text{CdCO}_3(\text{aq})$  a  $\text{CdOHCl}(\text{aq})$ . Významný obsah během loužení v kyselině citrónové má komplex  $\text{CdCitrat}^-$  (3,1% Cd po 0,5 hod loužení). Na Obr. 22 je podrobně zobrazeno zastoupení jednotlivých forem Cd ve všech třech kyselinách po 0,5 hod a 168 hod loužení. Z těchto grafů vyplývají jen malé odchylky v koncentracích jednotlivých specií Cd během experimentu (0,5 – 168 hod) v jednotlivých výluzích. O výraznějších změnách můžeme mluvit jen v případě výluhu kyseliny octové a citrónové, kde se mírně mění

koncentrace  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , případně  $\text{CdCl}_3^-$ . Kadmium tedy vykazuje ze všech měřených prvků nejnížší variabilitu specii během experimentu.

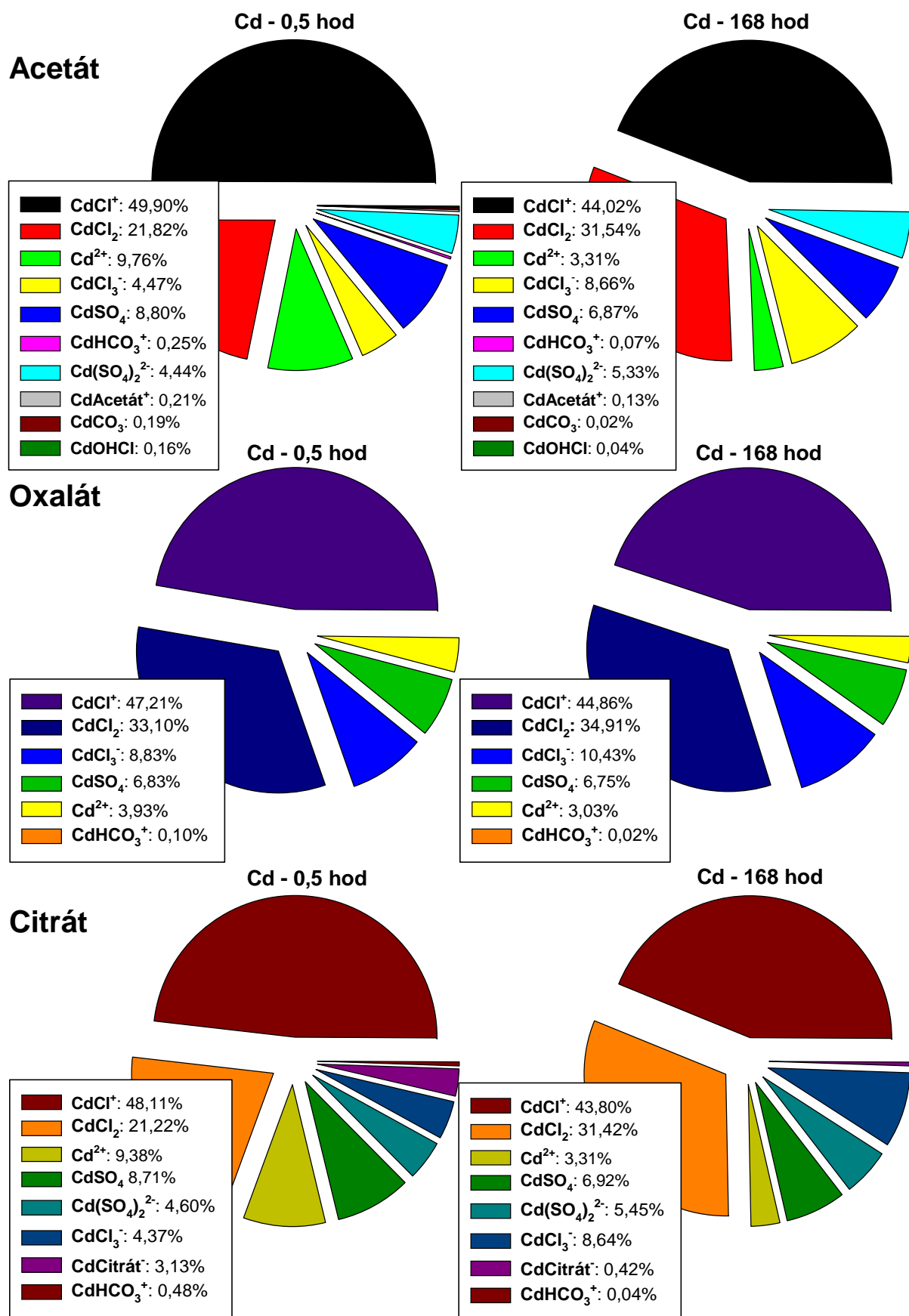
### **Arsen a antimon**

Arsen se vyskytuje ve všech třech kyselinách ve dvou hlavních formách jako  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  v závislosti na pH roztoku. Procentuálně nejvíce se na začátku loužícího experimentu v roztocích vyskytuje ve formě  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (acetát – 82,8%, oxalát – 81,6%, citrát – 92,1%). Na konci experimentu po 168 hod loužení se množství  $\text{HAsO}_4^{2-}$  snižuje (acetát – 56,6%, oxalát – 54,9%, citrát – 64,1%) na úkor  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , jehož koncentrace postupem času roste. Antimon se v roztocích vyskytuje převážně jako  $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ .





**Obr. 21.** Speciace jednotlivých kontaminantů Cu ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.



**Obr. 22.** Speciace jednotlivých kontaminantů Cd ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.

### 8.3.2 Saturační indexy vybraných fází

Saturační indexy vybraných minerálních fází vypočítané pomocí programu PHREEQC-2 jsou zobrazeny na Obr. 24. a Obr. 25. Vypočítané hodnoty saturačních indexů se u všech tří výluhů (acetát, oxalát a citrát) liší hlavně po 24, 48 a 168 hod měření. K oblasti, kdy ve výluhu probíhá rovnovážná chemická reakce ( $-0,5 < SI < 0,5$ ), se na konci měření blíží výluh acetátu a oxalátu vzhledem k cerusitu ( $PbCO_3$ ), hydrocerusitu ( $Pb(CO_3)_2(OH)_2$ ), fosgenitu ( $PbCl_2 \cdot PbCO_3$ ), anglesitu ( $PbSO_4$ ), laurionitu ( $Pb(OH)Cl$ ) a lanarkitu ( $PbO \cdot PbSO_4$ ). Naměřené hodnoty saturačních indexů se pohybují stále v kladných hodnotách a od začátku měření klesají. V případě výluhu citrátu se k oblasti chemické rovnováhy blíží stejné minerální fáze jen v jiných částech měření převážně pak na začátku. Křivky saturačních indexů mají v tomto případě tvar hyperboly (fosgenit -  $PbCl_2 \cdot PbCO_3$ , anglesit -  $PbSO_4$ , laurionit -  $Pb(OH)Cl$  a lanarkit -  $PbO \cdot PbSO_4$ ). Všechny tři výluhy jsou nenasycené vzhledem ke cotunnitu ( $PbCl_2$ ), lithargitu ( $PbO$ ) a smithsonitu ( $ZnCO_3$ ). V případě otavitu ( $CdCO_3$ ) a Cu-ferritů ( $CuFe_2O_4$  a  $CuFeO_2$ ) saturační index klesá z vysoce kladných hodnot a stabilizuje se ve stavu přesycení. Přesné hodnoty saturačních indexů vypočítaných pomocí programu PHREEQC-2 jsou uvedeny v příloze II.

Abychom zjistili, zda se ve výluzích může vysrážet také šťavelan či octan olovnatý, bylo potřeba jednotlivé hodnoty saturačních indexů vypočítat. Produkt rozpustnosti  $K_{sp}$  pro šťavelan olovnatý ( $PbC_2O_4$ ) byl získán ze článku Davidson et al. (2004) a hodnota  $K_{sp}$  pro octan olovnatý ( $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ) byla získána z knihy Lange's Handbook of chemistry (Speight, 2005).

$$K_{sp}(PbC_2O_4) = 8,51 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{sp}(Pb(C_2H_3O_2)_2) = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

Podle naměřeného množství Pb ve výluzích kyseliny octové a šťavelové, byly podle vzorce (2) vypočteny hodnoty iontových aktivitních produktů (IAP).

$$IAP = \frac{(A)^x \times (B)^y}{A_x B_y} \quad (2)$$

Jelikož je aktivita pevných látek rovna jedné ( $A_x B_y = 1$ ), lze vzorec ještě upravit do podoby (3).

$$IAP = (A)^x \times (B)^y \quad (3)$$

Výpočet saturačního indexu pak byl vypočten podle vztahu (4).

$$SI = \log \left( \frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad (4)$$

V Tab. 8. a 9. jsou zaneseny naměřené hodnoty koncentrací Pb v mmol/l pro dvě sady vzorků (A, B), koncentrace kyselin v mmol/l a vypočítané hodnoty iontových aktivitních produktů a saturačních indexů podle výše zmíněných vzorců (3, 4).

**Tab. 8.** Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu šťavelanu olovnatého ( $PbC_2O_4$ ).

### šťavelan

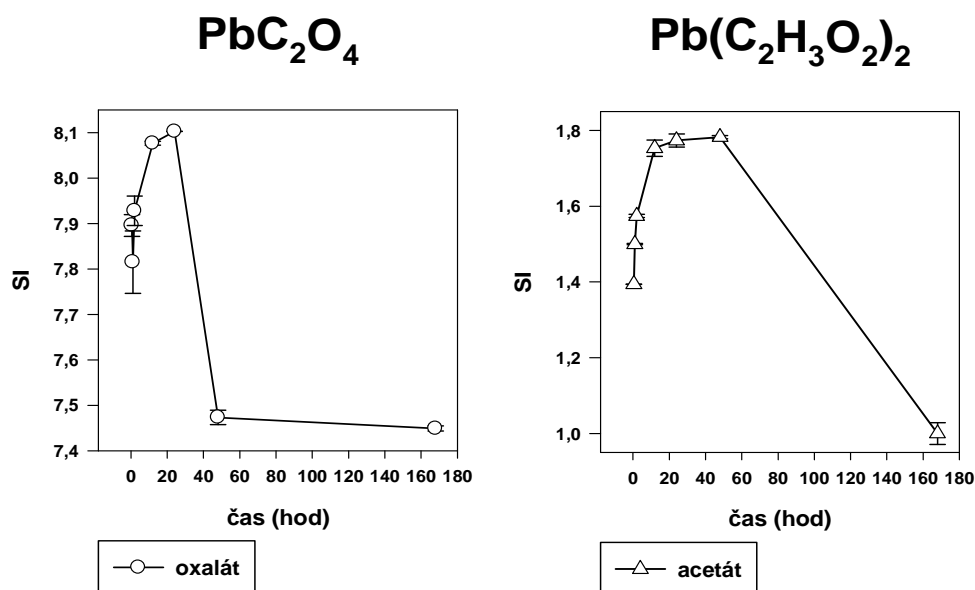
čas	Pb (mmol/l)		kyselina (mmol/l)	IAP A	IAP B	$K_{sp}$	SI A	SI B	SI (mean)	SI (SD)
<b>0,5</b>	0,127	0,141	0,5	0,063	0,071	8,51E-10	7,872	7,920	<b>7,896</b>	<b>0,024</b>
<b>1</b>	0,095	0,130	0,5	0,047	0,065	8,51E-10	7,747	7,883	<b>7,815</b>	<b>0,068</b>
<b>2</b>	0,155	0,134	0,5	0,078	0,067	8,51E-10	7,960	7,895	<b>7,928</b>	<b>0,033</b>
<b>12</b>	0,205	0,201	0,5	0,103	0,100	8,51E-10	8,081	8,072	<b>8,076</b>	<b>0,005</b>
<b>24</b>	0,216	0,215	0,5	0,108	0,108	8,51E-10	8,103	8,102	<b>8,103</b>	<b>0,000</b>
<b>48</b>	0,053	0,049	0,5	0,026	0,024	8,51E-10	7,489	7,457	<b>7,473</b>	<b>0,016</b>
<b>168</b>	0,047	0,048	0,5	0,024	0,024	8,51E-10	7,444	7,454	<b>7,449</b>	<b>0,005</b>

**Tab. 9.** Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu octanu olovnatého ( $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ).

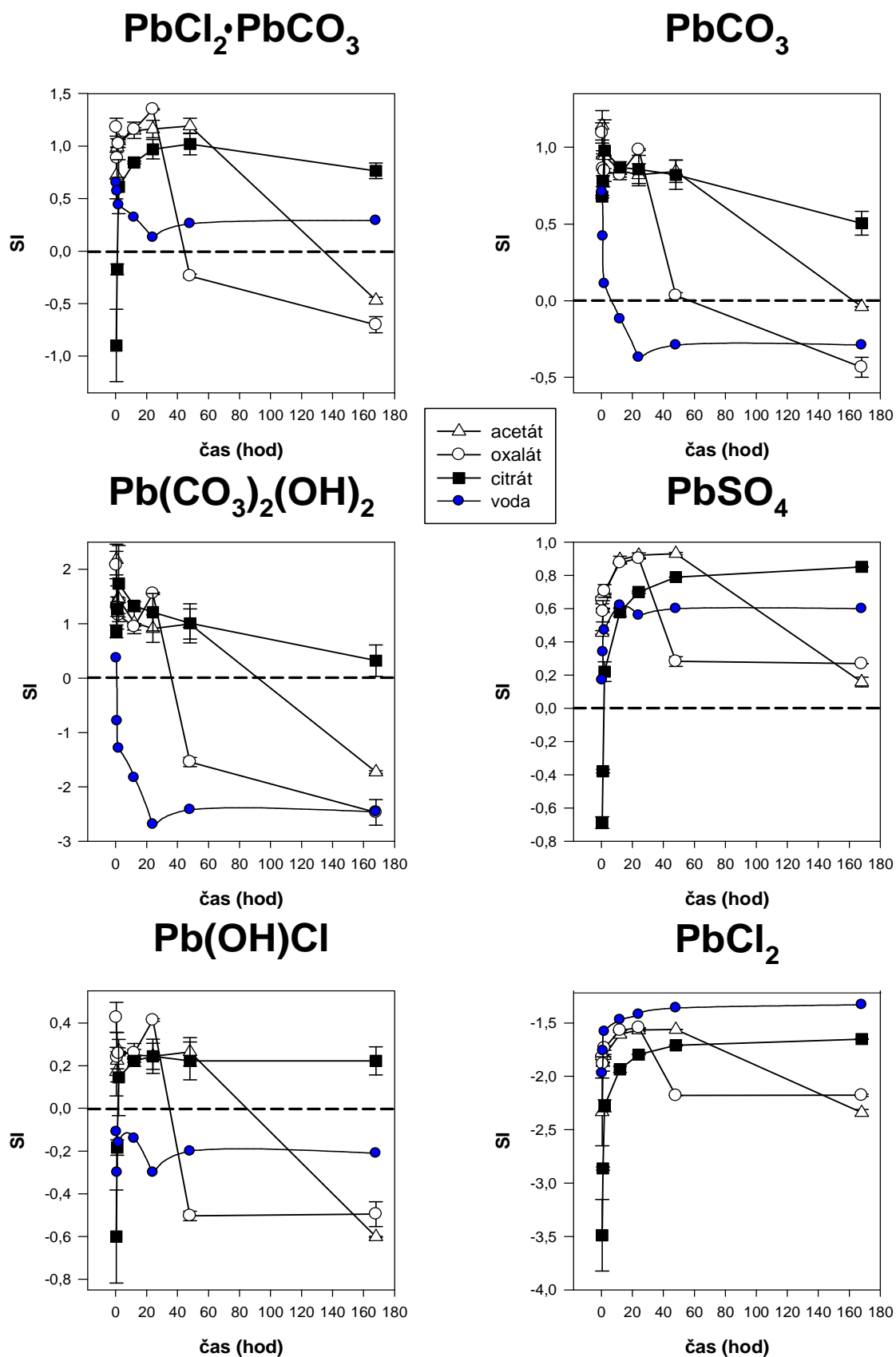
### octan

čas	Pb (mmol/l)		kyselina (mmol/l)	IAP A	IAP B	$K_{sp}$	SI A	SI B	SI (mean)	SI (SD)
<b>0,5</b>	0,089	0,089	0,5	0,045	0,045	1,80E-03	1,395	1,394	<b>1,395</b>	<b>0,000</b>
<b>1</b>	0,114	0,113	0,5	0,057	0,057	1,80E-03	1,502	1,498	<b>1,500</b>	<b>0,002</b>
<b>2</b>	0,134	0,136	0,5	0,067	0,068	1,80E-03	1,570	1,579	<b>1,574</b>	<b>0,004</b>
<b>12</b>	0,194	0,214	0,5	0,097	0,107	1,80E-03	1,732	1,775	<b>1,754</b>	<b>0,021</b>
<b>24</b>	0,205	0,223	0,5	0,103	0,111	1,80E-03	1,756	1,791	<b>1,774</b>	<b>0,018</b>
<b>48</b>	0,221	0,216	0,5	0,110	0,108	1,80E-03	1,787	1,778	<b>1,783</b>	<b>0,004</b>
<b>168</b>	0,038	0,034	0,5	0,019	0,017	1,80E-03	1,029	0,971	<b>1,000</b>	<b>0,029</b>

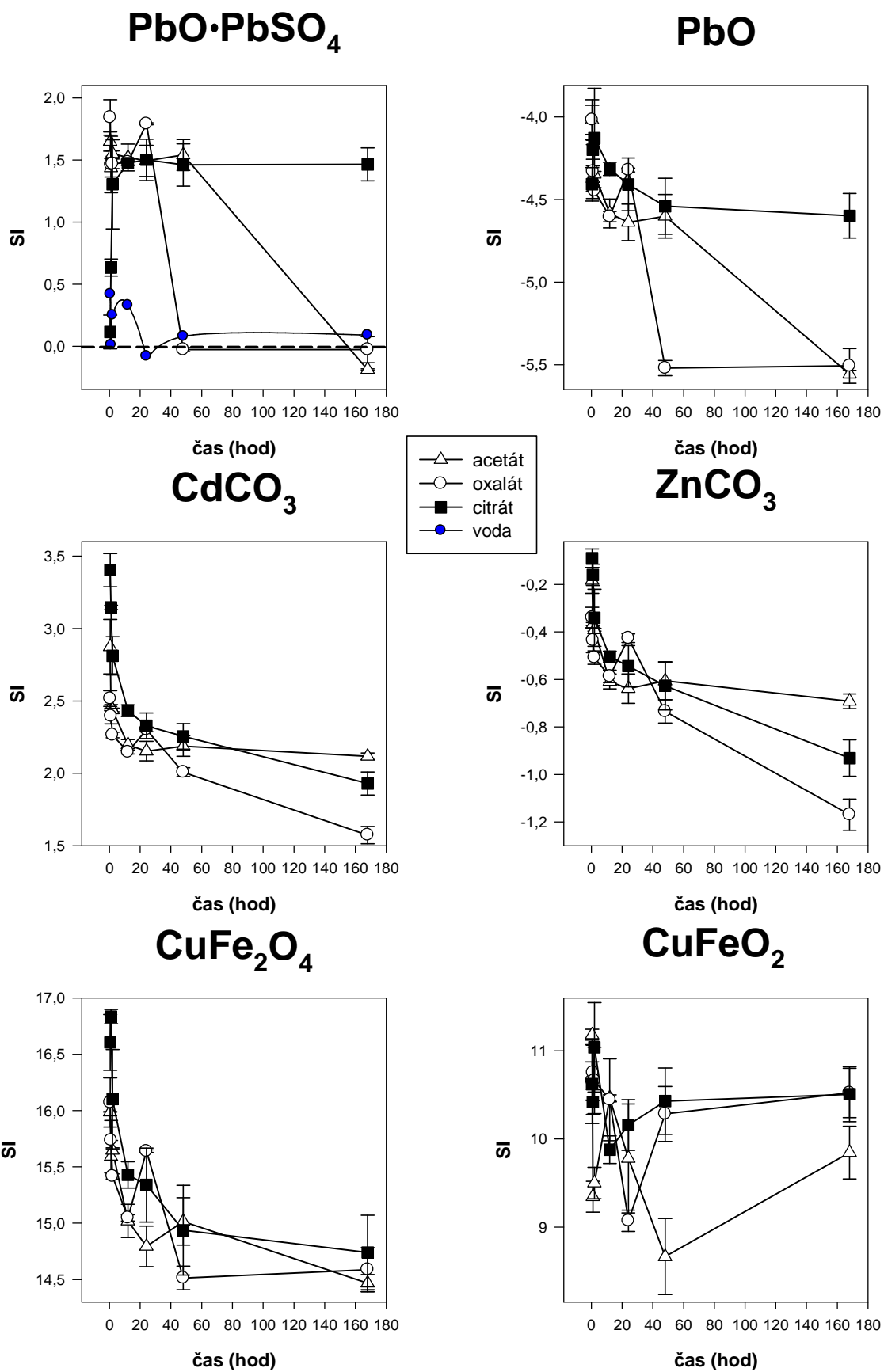
Hodnoty vypočítaných saturačních indexů šťavelanu a octanu olovnatého jsou zobrazeny na Obr. 23. Z níže uvedených grafů vyplývá, že po celou dobu experimentu se oba olovnaté organické komplexy pohybují v oblasti nasycení. V případě šťavelanu jsou ale vypočítané hodnoty podstatně vyšší. Výrazný pokles hodnot saturačního indexu u octanu olovnatého po 48 hod loužení je pravděpodobně způsoben jeho vypadáváním z roztoku. Ve 24 hod loužení zřejmě nastává podobná situace u šťavelanu olovnatého, který z výluhu kyseliny šťavelové vypadá o něco dříve.



**Obr. 23.** Vývoj saturačních indexů u šťavelanu olovnatého ( $PbC_2O_4$ ) a octanu olovnatého  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ .



**Obr. 24.** Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným Pb - minerálním fázím (fosgenit – PbCl<sub>2</sub>·PbCO<sub>3</sub>, cerusit – PbCO<sub>3</sub>, hydrocerusit – Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, anglesit – PbSO<sub>4</sub>, laurionit – Pb(OH)Cl a cotunnit – PbCl<sub>2</sub>) během loužení s vyznačenou oblastí blízkosti nasycení. Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková ( 2005).



**Obr. 25.** Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným minerálním fázím (lanarkit - PbO·PbSO<sub>4</sub>, lithargit - PbO, otavit - CdCO<sub>3</sub>, smithsonit - ZnCO<sub>3</sub>, Cu<sup>2+</sup>-ferrit - CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Cu<sup>+</sup>-ferrit - CuFeO<sub>2</sub>) během loužení s vyznačenou oblastí blízkosti nasycení. Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková ( 2005).

## 9 DISKUSE

### 9.1 Rozpouštění fází popílků v organickém prostředí

Na začátku experimentu je pH organických kyselin oproti vodnému výluhu podstatně nižší. Výrazné zvýšení hodnot pH, kdy je během 1 hod loužení zvýšeno u kyseliny octové o 3 stupně, u kyseliny šťavelové o 3,8 stupně a u kyseliny citrónové dokonce o 4 stupně, je pravděpodobně způsobeno rychlou spotřebou vodíkového iontu při acidobazických reakcích, do kterých vstupují hlavně chloridové a síranové soli. To lze potvrdit na základě měření RTG difrakce popílku po 168 hodinách loužení v roztoku (Ettler et al., 2009). Naměřené hodnoty jsou uvedené v Tab. 10., z které lze vyčíst, že výše zmíněné soli se během loužení zcela rozpustily podobně jako K-Pb chlorid. V dalším průběhu experimentu pH mírně klesá v důsledku interakce kovových iontů, které se do roztoků uvolňují pomaleji. Jelikož jsou koncentrace chloridových i síranových iontů ve výluhu příliš vysoké, minimalizují se tak reakce kovových iontů v roztoku. Z tohoto důvodu by bylo vhodnější pracovat s vyšším poměrem roztok/pevná fáze (1000 nebo i více) nebo použít roztoky kyselin o vyšší koncentraci (50 mM).

**Tab. 10.** Porovnání mineralogického složení popílku a jeho pevné fáze z výluhu v deionizované vodě a nízkomolekulárních organických kyselinách po 168 hod loužení na základě RTG difrakce a Rietveldovy analýzy (Ettler et al., 2009).

fáze	chemismus	popílek (%)	popílek z výluhu (%)			
			kyseliny octové	kyseliny šťavelové	kyseliny citrónové	deioniz. vody
Caracolit	$(\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl})$	36,5	18,6	18,6	20,1	24,9
Sulfát olova	$\text{PbSO}_3$	6	7,5	6,8	7,1	11,4
Galenit	(PbS)	1,4	0,2	0,2	0,2	0,5
Fosgenit	$\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$	2,2	6,5	5,5	5,7	10,9
Laurionit	$\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$	-	5,5	5,1	3,8	6,4
soli	$\text{NaCl} / \text{Na}_2\text{SO}_4$	47,8	-	-	-	-
K-Pb chlorit	$\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$	6,1	-	-	-	-
<b>suma</b>		<b>100</b>	<b>38,3</b>	<b>36,2</b>	<b>37,0</b>	<b>54,0</b>

Z Obr. 15 až 16 lze pozorovat, že množství uvolněných kovových iontů do roztoku je odlišné u jednotlivých kyselin, i když průběh uvolňování iontů do roztoku má podobný charakter (viz Cd a Zn). U kyseliny octové a šťavelové vstupuje do roztoku podobné množství iontů. Jinak tomu je u kyseliny citrónové, u které se do roztoku uvolňuje menší množství. Z Obr. 13. vyplývá, že tento jev je způsoben



vyšším pH kyseliny citrónové. Nezáleží tedy tak na druhu kyseliny jako na jejím pH, které je hlavním řídícím činitelem při vyluhování.

Stejně jako u Ettlera et al. (2005c) byly zjištěny ve vyluzích vysoké koncentrace kovů (Zn, Pb a Cd). Významně nižší hodnoty byly naměřeny v případě As a Sb. Jelikož jsou As i Sb při nižších koncentracích toxické, jsou i tyto nízké koncentrace z geochemického hlediska významné.

### 9.1.1 Podrobné charakteristiky:

#### • Kadmium

Koncentrační křivky Cd v průběhu experimentu ukazují na velmi strmý nárůst rozpuštěného Cd ve vyluhu a to ve všech třech typech vyluhu (A, O i C). Podobně strmý nárůst a jen mírné zvyšování hodnot ve vyluhu také zaznamenali autoři Ettler et al. (2005b). Nejnižší hodnoty vykazuje vyluh kyseliny citrónové, který má dokonce nižší obsah Cd než vyluh popílku v deionizované vodě (Slavíková, 2005). Důvodem bude zřejmě vyšší pH vyluhu kyseliny citrónové, než je tomu u ostatních loužících roztoků. Všechny naměřené hodnoty ale výrazně převyšují limit III. třídy vyluhovatelnosti Cd pro ČR (0,5 mg Cd/l) (Vyhláška č. 383/2001 Sb.). Podle výpočtů v programu PHREEQC-2 vznikají především chloridové komplexy Cd, které v každém vyluhu v průměru obsahují více než 70% (acetát – 80,2%, oxalát – 89,7%, citrát – 78,8%) z celkového obsahu forem Cd. Dá se také předpokládat, že uvolňování Cd do vyluhu bude pokračovat i po 168 hod trvajícím experimentu. Potvrdit to také lze saturačním indexem minerální fáze otavitu ( $\text{CdCO}_3$ ), jehož křivka se po celou dobu experimentu nalézá v oblasti vysoce kladných hodnot (Obr. 25.).

#### • Zinek

Velmi podobný vývoj jako u Cd lze pozorovat i u Zn. Jednotlivé prvky lze srovnat na Obr. 15. a 16. Podle grafu na Obr. 15. je po strmém nárůstu koncentrace Zn ve vyluhu trend uvolňování Zn mírně rostoucí. Bude-li tento trend podobný po 168 hod loužení jako v případě deionizované vody, je vysoká pravděpodobnost, že se Zn bude nadále loužit do vyluhu jak u kyseliny octové, šťavelové tak i citrónové (Slavíková, 2005). Po celou dobu experimentu nebyl také vyluh nasycen vůči žádnému minerálu Zn (např. smithsonitu –  $\text{ZnCO}_3$ ). Ve vyluhu kyseliny citrónové je nižší obsah Zn než u deionizované vody (Slavíková, 2005) a ostatních dvou kyselin. Vysvětlit si to lze podstatně vyšším pH kyseliny citrónové během celého loužení. Limity vyluhovatelnosti III. třídy pro Zn (20 mg Zn/l) pro ČR jsou u všech kyselin a deionizované vody značně převýšeny (Vyhláška č. 383/2001 Sb.). Z Obr. 19., kde je zobrazena v grafu speciace jednotlivých kontaminantů, je patrné, že na rozdíl od Cd se Zn velmi snadno váže s kyselinou citrónovou za vzniku komplexu  $\text{ZnCitrát}^-$ . Naznačuje tomu i procentuální obsah jednotlivých kontaminantů ve vyluhu (0,5 hod – 44,1%  $\text{ZnCitrát}^-$ ). V daleko menší míře vzniká také komplex  $\text{ZnAcetát}^+$  (0,5 hod – 0,2%  $\text{ZnAcetát}^+$ ). Na rozdíl od vyluhu kyseliny citrónové se u vyluhů kyselin octové a šťavelové, podobně jako u Ettler et al. (2005b), Zn nejčastěji vyskytuje ve vyluhu ve volné iontové formě  $\text{Zn}^{2+}$ . Často je Zn také vázán do síranových komplexů.

- **Měď**

Dalším kontaminantem uvolněným do roztoku při experimentu je Cu. U všech tří kyselin se koncentrace Cu během loužení pohybují na přibližně stejné úrovni. Začátek loužení je charakterizován vysokým nárůstem koncentrace Cu v roztoku. Po 48 hod loužení však nastává ustálení koncentrací v roztoku, případně dokonce mírné snížení u výluhu kyseliny octové a šťavelové. Pokles koncentrací Cu by mohl být způsoben vysrážením některých minerálních fází. Podle saturačních indexů na Obr. 25. se však tato možnost jednoznačně nepotvrdila. U výluhu deionizovanou vodou se koncentrace Cu navyšují až po 24 hod loužení. Podobný je pak i mírný pokles koncentrace Cu po 48 hod loužení (Slavíková, 2005). Z Obr. 21. je vidět, že podle výpočtů programem PHREEQC-2 je ve výluhu kyseliny citrónové zastoupeno velké množství komplexu CuCitrát<sup>-</sup> (0,5 hod – 74,2% CuCitrát<sup>-</sup>). Jinak je u kyseliny octové a šťavelové vysoká hlavně koncentrace volné iontové formy Cu<sup>2+</sup>. Limity vyluhovatelnosti III. třídy pro ČR (Vyhláška č. 383/2001 Sb.) nebyl ani u jednoho loužícího roztoku překročen (10 mg Cu<sup>2+</sup>/l).

- **Arsen**

Arsen patří také do skupiny kontaminantů, jehož koncentrace ve výluhu nepřekročila limity vyluhovatelnosti III. třídy pro ČR, který je podle vyhlášky č. 383/2001 Sb. stanoven na 2,5 mg As/l. Dokonce ani v případě deionizované vody není tento limit překročen, i když ve vodném výluhu je koncentrace As přibližně o 0,3 mg As/l vyšší než u kyselin (Slavíková, 2005). Vyšší koncentrace uvolněného As ve vodných roztocích není zatím zcela jasná. Může být zdůvodněna nižším pH vodného roztoku než je tomu u roztoků organických kyselin (Obr. 13.) (pH deionizované vody ~ 6,3). Ve výluzích se vyskytuje As ve výraznějším množství jen ve dvou oxidovaných formách (HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>), jejichž poměr zastoupení ve výluhu se mění v důsledku klesajícího pH. Tato silná závislost rozpustnosti As na pH byla potvrzena i v práci Ettlera et al. (2005c).

- **Antimon**

Antimon má na rozdíl od As výraznější průběh loužení. Navíc podobně jako u Cd či Zn má výluh kyseliny citrónové u Sb odlišný průběh. Jeho koncentrace ve výluhu kyseliny citrónové je po první hodině probíhajícího experimentu nižší stejně jako je tomu u Cd a Zn. Na konci experimentu (od 48 hod) je však naopak koncentrace Sb ve výluhu kyseliny citrónové vyšší než v případě Cd a Zn. Od 12 hod loužení totiž dochází k mírnému poklesu koncentrací Sb ve výluhu kyseliny octové a kyseliny šťavelové, což naznačuje vypadávání Sb z roztoku. Výluh v případě obou kyselin však není nasycen vůči žádné fázi obsahující antimon (např. SbO<sub>2</sub>). Lze tedy předpokládat, že snižování koncentrace Sb v roztoku není způsobena jeho přímým vysrážením. Může však být ovlivněna adsorpcí na oxyhydroxidy Fe (goethit α-FeO(OH) a ferrihydrit ~Fe<sub>4-5</sub>(OH,O)<sub>12</sub>) vůči nimž byl roztok nasycen. Hodnoty saturačních indexů goethitu a ferrihydritu jsou uvedeny v příloze II. Možnost vazby Sb s organickými komplexy nelze vyloučit, ale z důvodů chybějících termodynamických dat není možné

tuto alternativu výpočtem ověřit. Podobnost s vyluhováním Sb do vodného výluhu není zřejmá u žádné z kyselin a koncentrace Sb je v něm téměř v celém průběhu loužení nižší (Slavíková, 2005). Limit vyluhovatelnosti Sb (0,5 mg Sb/l) pro ČR nebyl stejně jako u As překročen (Vyhláška č. 383/2001 Sb.).

- **Olovo**

Nejzajímavější průběh loužení byl zaznamenán v případě uvolňování Pb do roztoku. Opakovaně se ukazuje podobnost mezi kyselinou octovou a šťavelovou, které vykazují podobné koncentrace Pb ve výluhu. Výluh kyseliny citrónové vykazuje v průběhu loužení nižší koncentrace Pb, které se podobně jako u Cu a Sb v průběhu loužení rychleji zvyšují. Na konci loužení je pak koncentrace Pb ve výluhu kyseliny citrónové vyšší než u výluhů kyselin šťavelové a octové. V deionizované vodě se do roztoku uvolňuje větší množství Pb než v případě kyseliny citrónové, ale nižší než u dalších dvou kyselin. Průběh křivky deionizované vody na Obr. 15. se také téměř podobá průběhu výluhu kyseliny citrónové (Slavíková, 2005). Ve výluzích všech tří kyselin se vyskytují převážně síranové a chloridové komplexy Pb spolu s volnou iontovou formou  $Pb^{2+}$ . U kyseliny citrónové je ve výluzích také vysoký obsah uhličitanových komplexů (0,5 hod – 50,4% z celkového obsahu kontaminantů), jejichž koncentrace se se snižujícím pH výrazně snižuje. Zajímavé jsou nízké koncentrace komplexu Pb s citrátem (průměrně 0,2%) a acetátem (průměrně 1,1%), které jsou v případě komplexů citrátu s Cu a Zn podstatně vyšší. Na konci experimentu se po 24 hod loužení u kyseliny šťavelové a po 48 hod u kyseliny octové prudce sníží koncentrace Pb v roztoku. To indikuje zřejmě náhlé vypadávání Pb z roztoku. Podle saturačních indexů vybraných minerálních fází obsahující Pb (fosgenit –  $PbCl_2 \cdot PbCO_3$ , cerusit –  $PbCO_3$ , hydrocerusit –  $Pb(CO_3)_2(OH)_2$ , anglesit –  $PbSO_4$ , laurionit –  $Pb(OH)Cl$  a cotunnit –  $PbCl_2$ , lanarkit –  $PbO \cdot PbSO_4$ , lithargit –  $PbO$ ), však tento náhlý pokles koncentrací Pb v roztoku nelze zdůvodnit. Na Obr. 24. a 25. mají všechny křivky zobrazující vývoj saturačního indexu klesající tendenci, která nepodporuje verzi srážení Pb v roztoku. Vysvětlení snížení koncentrace Pb v roztoku kyseliny octové a šťavelové má tedy jiný důvod. Jedno z možných řešení může být adsorpce na oxyhydroxidy Fe (goethit –  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  a ferrihydrit  $\sim Fe_{4-5}(OH, O)_{12}$ ), které jsou podle výpočtů programu PHREEQC-2 vůči výluhu nasyceny (viz příloha II). Tuto možnou variantu podporuje práce Vaňka (2003). Jinou příčinou může být vysrážení Pb do organických komplexů. Na Obr. 23. jsou zobrazeny křivky vypočítaných saturačních indexů pro octan i šťavelan olovnatý. Podle náhlého poklesu saturačních indexů u obou minerálních fází dochází ve výluhu pravděpodobně k vypadávání pevného Pb-octanu i Pb-šťavelanu. Podle grafu na Obr. 15. se vypadávání Pb-octanu z výluhu projeví až po 48 hod loužení, u Pb-šťavelanu už po 24 hod loužení. S největší pravděpodobností tedy tyto dvě nově vzniklé minerální fáze určují koncentraci Pb ve výluhu (Obr. 15.). Limity vyluhovatelnosti III. třídy pro ČR jsou v případě Pb překročeny po dobu celého experimentu u výluhů kyseliny octové a šťavelové. U výluhu kyseliny citrónové jsou limity překročeny až po 1 hod loužení (Vyhláška č. 383/2001 Sb.).

- **Chloridy a sírany**

Koncentrace chloridů a síranů mají v průběhu loužení velmi podobný vývoj. Koncentrace ve výluzích všech tří kyselin jsou si značně podobné a jejich růst během experimentu je velmi pozvolný. Podle procentuálního zastoupení jednotlivých specií ve výluzích je to ve většině případů způsobeno poklesem koncentrace uhličitánových a hydrogenuhlíčitánových komplexů na úkor síranových a chloridových komplexů. U síranů koncentrace významně převyšují stanovený limit vyluhovatelnosti III. třídy, který je pro ČR stanoven na 5000 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$  (Vyhláška č. 383/2001 Sb.). Naopak ve vodném výluhu koncentrace síranových iontů stanovený limit nepřevyšuje (Slavíková, 2005). Důvodem může být daleko vyšší stupeň nasycení u anglesitu a lanarkitu ve výluzích organických kyselin než v případě deionizované vody (Obr. 24. a 25.). Chloridy stejně jako sírany také limit III. třídy vyluhovatelnosti převyšují. Limit dokonce převyšují i koncentrace chloridových iontů ve výluzích deionizovanou vodou a to ještě významněji než výluhy kyselin (Slavíková, 2005). Vyšší obsah chloridů ve vodném výluhu oproti výluhům organických kyselin může být způsoben nižším stupněm přesycení fosgenitu v roztoku (Obr. 24.). U výluhů organických kyselin by mělo ke konci loužení docházet ke srážení fosgenitu. Podle Ettlera et al. (2005b) se sice v roztoku postupně sráží cotunnit, ale naopak na chloridy bohatý caracolit a  $\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$  se v roztoku rozpouštějí. Proto jsou zřejmě vyšší koncentrace chloridů v deionizované vodě s nižším pH než v případě výluhů z organických kyselin (Obr. 24.). Je také možné, že se chloridové ionty v organických roztocích vyskytují v jiných formách, které nelze pomocí kapalinové chromatografie změřit. Stanovený limit vyluhovatelnosti III. třídy pro ČR je 2500 mg  $\text{Cl}^-/\text{l}$  (Vyhláška č. 383/2001 Sb.).

## **9.2 Speciace a precipitace jednotlivých fází během loužení**

V porovnání s prací Ettlera et al. (2007) je rozpouštění a srážení minerálních fází v roztoku nízkomolekulárních organických kyselin velice odlišné od loužení v deionizované vodě. Na rozdíl od vodného roztoku jsou ve výluzích nízkomolekulárních organických kyselin nasyceny fáze laurionit, lanarkit, hydrocerrusite, fosgenit a anglesit, což indikuje jejich možné vypadávání z roztoku ve formě pevné fáze. Jedním z důvodů vyššího saturačního indexu u těchto fází může být rozdílné pH výluhů organických kyselin, které vykazují vyšší pH než deionizovaná voda (pH ~ 6.3). V Tab. 10. (Ettlera et al., 2009) je potvrzeno, že nízkomolekulární organické kyseliny na rozdíl od deionizované vody, uvolňují do roztoku během loužení větší množství popílku. Procentuálně to lze vyjádřit tak, že z celkového množství popílku je asi 46% rozpuštěno ve vodním roztoku, kdežto v roztocích nízkomolekulárních kyselin přes 61%. Je důležité ale zmínit, že při tomto výpočtu nejsou brány v úvahu sloučeniny Pb s organickými látkami (šťavelan a octan olovnatý).

V průběhu experimentu (Ettler et al., 2005b) se v kyselém vodném výluhu nově vytváří anglesit a cotunnit. Podle výpočtů programu PHREEQC-2 se v případě výluhů organických kyselin může ke konci experimentu tvořit malé množství laurionitu, lanarkitu, cerusitu, hydrocerusitu a případně i fosgenitu a anglesitu. Podle grafů vývoje koncentrace jednotlivých prvků během loužení tuto domněnku nelze zcela potvrdit, jelikož kromě Pb a Cu se mírně zvyšují všechny koncentrace měřených prvků ve výluhu. V práci Ettlera et al. (2009) je tento experiment rozšířen o kvantitativní XRD analýzu s výpočtem obsahu fází ve vylouženém popílku, který může předpokládanou situaci potvrdit. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 10. Podle výsledků XRD difrakce během experimentu vystupuje z roztoku laurionit, fosgenit a anglesit (podle PHREEQC-2 lze počítat pouze s  $\text{PbSO}_4$ ), což potvrzuje předem vypočítané výsledky experimentu podle programu PHREEQC-2. Nejvýznamnější vypadávání Pb z roztoku do pevné fáze bude ale podle vypočtených vysokých saturačních indexů šťavelanu a octanu olovnatého při reakci s organickými látkami. Olovo se tak bude jako jediné vázat do pevných komplexních sloučenin s kyselinou šťavelovou a octovou. To se během experimentu nestalo u žádného jiného prvku, i když míra komplexace s organickými ligandy byla významná. Příkladem může být preferenční vazba Cu nebo Zn do citrátového komplexu.

### 9.3 Důsledky vyluhování popílků v půdním prostředí

Popílký z metalurgického zpracování Pb mohou být v půdním prostředí, jež je v tomto experimentu simulováno roztoky nízkomolekulárních organických kyselin, velmi reaktivní. Do simulovaného půdního roztoku uvolňují vysoké množství kontaminantů. Nejčastěji se jedná o velice snadno rozpustné síranové a chloridové komplexy. Nejvíce a nejrychleji se do půdního prostředí dostávají Pb, Zn, Cd a Cu, přičemž Pb a Cd se váže hlavně na již zmíněné síranové a chloridové komplexy. Naopak Cu a Zn upřednostňuje volnou iontovou formu a v menší míře i síranové, chloridové či (hydrogen)uhlíčitanové komplexy. Významná je také vazba Cu a Zn do citrátových komplexů. Takto vzniklé komplexy ( $\text{ZnCitrát}$ ,  $\text{CuCitrát}$ ) budou ale v půdě snadno vázány na pozitivně nabitý povrch oxyhydroxidy Fe či na organické látky.

Nejvýznamnějšími produkty při loužení popílku jednotlivými organickými kyselinami jsou šťavelan a octan olovnatý, kteří způsobují vypadávání Pb z roztoku v podobě pevné fáze. V případě vazby Pb do octanových komplexů je však podle Shena et al. (2001) důležitým faktorem pH. Na základě jimi provedeného experimentu byla potvrzena závislost pH na množství vazeb Pb s octanovými komplexy - s klesajícím pH klesá počet vazeb Pb s octanovými komplexy a naopak při vyšším pH počet Pb - octanových komplexů roste. Migrace Pb v půdním prostředí tedy může být v případě vazby s kyselinou šťavelovou a kyselinou octovou snížena, ale je závislá na okamžitém pH půdního prostředí. Mobilita Pb v půdním prostředí bude tedy řízena hlavně anorganickými fázemi jako je anglesit, fosgenit a laurionit, kteří podobně jako šťavelan a octan draselný vypadávají v průběhu loužení

v podobě pevné fáze (Ettler et al., 2009). Podle experimentu Ettlera et al. (2005b) a Slavíkové (2005) při rozpouštění popílku v deionizované vodě stejně jako u kyseliny citrónové k podobnému vypadávání Pb z roztoku nedochází.

Vypadávání Pb z půdního roztoku v podobě pevné fáze by mělo zmenšovat další migraci Pb půdním profilem, ale podle experimentu Darlinga a Thomase (2005) se také Pb vázané v organických komplexech daleko snadněji dostává do těl živých organismů žijícím v půdním prostředí (např. žížaly). Podle autorů je významný komplex Pb a kyseliny octové (tj. Pb-octan), který bývá na rozdíl od méně rozpustného cerusitu a hydrocerusitu v půdním prostředí snadněji adsorbován živými organismy. Organismy žijící v půdním prostředí, které je kontaminováno Pb, tak mohou být zdrojem dalšího šíření Pb v potravním řetězci (Basta a Gradwohl, 2000).

## 10 ZÁVĚR

Popílký z metalurgie Pb vykazují vysoké obsahy nebezpečných kontaminantů, které se velmi snadno uvolňují do roztoku převážně v podobě chloridových a síranových komplexů a to hlavně v případě Cd a Pb. Ve výluzích jednoduchých organických kyselin se často vyskytují také ve volné iontové formě ( $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ) či jsou vázány do komplexů s organickými kyselinami. Vysoké koncentrace kontaminantů také prokazují překročené limity III. třídy vyluhovatelnosti pro ČR (Vyhláška č. 383/2001 Sb.) pro těžké kovy Zn, Cd, Pb a pro  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  ve výluzích organických kyselin. Ostatní měřené kontaminanty (As, Sb a Cu) limity III. třídy vyluhovatelnosti nepřekračují.

Křivky výluhů kyselin octové a šťavelové se svými naměřenými hodnotami podobají, naopak poněkud nižší hodnoty vyluhovatelnosti byly zjištěny u kyseliny citrónové, jejíž pH roztoku je vyšší. Při srovnání křivek vyluhovatelnosti jednotlivých roztoků kyselin a deionizované vody bylo zjištěno, že reakce v loužících roztocích jsou řízeny hlavně jejich pH.

Vazba kontaminantů do organických komplexů je významná hlavně ve výluzích kyseliny citrónové, kde se zejména u Zn a Cu zastoupení těchto forem pohybuje od 40 až 70%. Zastoupení acetátových komplexů s kontaminanty ve výluzích je minoritní a podle výpočtů pomocí programu PHREEQC-2 se pohybuje pouze v jednotkách procent. Mobilita organických komplexů tj. především  $\text{CuCitrate}^-$  a  $\text{ZnCitrate}^-$  v půdním horizontu bude ale minimální, jelikož se tyto záporně nabitě komplexy budou přednostně vázat na kladně nabitý povrch hydroxyoxidů Fe nebo na organické látky.

Důležitým organickým komplexem, který vzniká v půdním prostředí, je vznik pevného šťavelanu a octanu olovnatého. Tento mechanismus, při kterém je Pb vysráženo v podobě pevné nerozpustné sloučeniny, by mohl být klíčovým procesem k imobilizaci Pb v půdních systémech, zejména v rhizosféře, kde je koncentrace nízkomolekulárních organických kyselin nejvyšší.

## 11 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., Mchardy, W.J. (2002): Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada). *Water Air Soil Pollut.*, **137**, 95-116.

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J. (1991): MINTEQA2/PRODEF2 – A geochemical assessment model for environmental systems – version 3.0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Athens, Georgia.

Basta, N. & Gradwohl, R. (2000): Estimation of Cd, Pb and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by sequential extraction procedure. *J. Soil Contam.*, **9**, 149-164.

Baziramakenga, R., Simard, R.R., Leroux, G.D. (1995): Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. *Soil. Biol. Biochem.*, **27**, 349-356.

Bolan, N.S., Naidu, R., Mahimairaja, S., Baskaran, S. (1994): Influence of low-molecular-weight organic-acids on the solubilization of phosphates. *Biol. Fert. Soils*, **18**, 311-319.

Bořecký, K. & Gabašová, A. (1996): Příspěvek ke studiu mineralogického a strukturního složení prachu v ovzduší SHP. *Zpravodaj Hnědé uhlí III*, 72-79.

Darling, C.T.R., Thomas, V.G. (2005): Lead bioaccumulation in earthworms, *Lubricus terrestris*, from exposure to lead compounds of differing solubility. *Sci.Total Environ.*, **346**, 70-80.

Davidson, Ch.M., Hursthouse, A.S., Tognarelli, D.M., Ure, A.M., Urquhart, G.J. (2004): Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment?. *Anal.Chim.Acta*, **508**, 193-199.

Dinkelaker, B., Römheld, V., Marschner, H. (1989): Citric-acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant Cell. Environ.*, **12**, 285-292.

Drever, J.I. & Stillings, L.L. (1997): The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids Surf.*, **120**, 167-181.

Elkhatib, E.A. (1990): Simultaneous determination of low molecular-weight organic-acids in soil solution by ion chromatography. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **153**, 201-205.



Ettler, V., Komárková, M., Jehlička, J., Coufal, P., Hradil, D., Machovič, V., Delorme, F. (2004): Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions-implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere*, **57**, 567-577.

Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P. (2005a): Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere*, **58**, 1449-1459.

Ettler, V., Johan, Z., Baronnet, A., Jankovský, F., Gilles, Ch., Mihaljevič, M., Šebek, O., Strnad, L., Bezdička, P. (2005b): Mineralogy of air-pollution control residues from a secondary smelter: Environmental implications. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9309-9316.

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Strnad, L. (2005c): Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *J. Hazard. Mater.*, **B121**, 149-157.

Ettler, V., Johan, Z., Mihaljevič, M., Šebek, O., Bezdička, P., Klementová, M. (2007): Mineralogy and alteration of fly ash from secondary Pb metallurgy. *Goldschmidt Geochemistry 2007*, Kolín n/R., Germany, August 19.-24.8., 2007.

Ettler, V., Vrtišková, R., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T., Drahota, P. (2009): Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids – Simulators of rhizospheric soil solutions. *J. Hazard. Mater.*, **170**, 1264-1268.

Fox, T.R., Comerford, N.B., McFee, W.W. (1990): Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1763-1767.

Gieré, R., Blackford, M., Smith, K. (2006): TEM study of PM<sub>2.5</sub> emitted from coal and tire combustion in a thermal power station. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6235-6240.

Giordano, S., Adamo, P., Sorbo, S., Vingiani, S. (2005): Atmospheric trace metal pollution in the Naples urban area based on results from moss and lichen bags. *Environ. Pollut.*, **136**, 431-442.

Goodarzi, F., Sanei, H., Garrett, R.G., Duncan, W.F. (2002): Accumulation of trace elements on the surface soil around the Trail smelter, British Columbia, Canada. *Environ. Geol.*, **43**, 29-38.

Grant, L.D. (1997): Scientific bases for proposed revision of U.S. particulate matter air standards. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 3-18, 595.

Grierson, P.F. (1992): Organic-acids in the rhizosphere of *Banksia integrifolia*. *Plant Soil*, **144**, 259-265.

Henderson, P.J., McMartin, I., Hall, G.E., Percival, J.B., Walker, D.A. (1998): The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba. Canada. *Environ. Geol.*, **34**, 39-58.

Holub, J., Kamberská, Z., Kubínová, R., Kazmarová, H., Coufal, L., Roth, D.H., Li Yuanzhang, Zhang Juan (1997): Analysis of the association between total suspended particulate matter and daily mortality in Prague, Czech Republic: 1986-1994. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 231-239, 595.

Hue, N.V., Craddock, G.R., Adams, F. (1986): Effects of organic-acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 28-34.

Choël, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecomte, G., Perdrix, E., Sobanska, S. (2006): Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn- rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmos. Environ.*, **40**, 4439-4449.

Jauregui, M.A. & Reisenauer, H.M. (1982): Dissolution of oxides of manganese and Iron b root exudates components. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 314-317.

Jiuyu, L., Renkou, X., Diwakar, T., Guoliang, J. (2006): Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase. *Appl. Geochem.*, **21**, 1750-1759.

Jones, D.L. & Darrah, P.R. (1994): Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant Soil*, **166**, 247-257.

Jones, D.L., Darrah, P.R., Kochian, L.V. (1996): Critical-evaluation of organic-acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. *Plant Soil*, **180**, 57-66.

Jones, D.L. (1998): Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant Soil*, **205**, 25-44.

Jones, D.L., Dennis, P.G., Owen, A.G., van Hees, P.A.W. (2003): Organic acid behaviour in soils – misconception and knowledge gaps. *Plant Soil*, **248**, 31-41.

Kabala, C. & Singh, B.R. (2001): Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.*, **30**, 485-492.

Karczewska, A. (1996): Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Appl. Geochem.*, **11**, 35-42.

Krzyszowska, A.J., Blaylock, M.J., Vance, G.F., David, M.B. (1996): Ion-chromatographic analysis of low molecular weight organic acids in spodosol forest floor solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1565-1571.

MacDonald, J.D. & Hendershot, W.H. (2006): Modelling trace metal partitioning in forest floors of northern soils near metal smelters. *Environ. Pollut.*, **143**, 228-240.

Micales, J.A. (1997): Localization and introduction of oxalate decarboxylase in the brown-rot wood decay fungus *Postia placenta*. *Int. Biodeterioration Biodegrad.*, **39**, 125-132.

Michelozzi, P., Forastiere, F., Fusco, D., Ostro, B., Ancona, C., Pallotti, G., Perucci, C.A. (1997): Air pollution and daily mortality in Rome. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 272-280, 595.

Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Goliáš, V. (2006): Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Sci. Total Environ.*, **372**, 334-344.

Ochs, M. (1996): Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution. *Chem. Geol.*, **132**, 119-124.

Ondov, J.M., Divita, Jr., F., Suarez, A.E., Quinn, T.L. (1997): Size spectra and atmospheric behaviour of respirable urban aerosol particles bearing minor and trace elements: An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban atmospheric aerosol in the Mid-Atlantic region. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 519-528, 595.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, Onedimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey Report No. 99-4259, Denver, Colorado.

Pohlman, A.A. & McColl, J.G. (1988): Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 265-271.

Rieuwerts, J.S., Farago, M.E., Cikrt, M., Bencko, V. (2000): Differences in lead bioavailability between a smelting and mining area. *Water Air Soil Pollut.*, **122**, 203-229.

Shen, Y., Ström, L., Jonsson, J.A., Tyler, G. (1996): Low-molecular organic-acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica* L.) cambisol determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. *Soil Biol. Biochem.* **28**, 1163-1169.

Shen, P., Huang, C., Ganguly, C., Gaboriault-Whitcomb, S., Rabadeau, A.J., Van Benschoten, J.E. (2001): Comparison of soluble and immobilized acetate for removing Pb from contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* **B87**, 59-72.

Slavíková, H. (2005): Loužení metalurgických popílků z recyklace olova. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných surovin PřF UK, Praha, 38 str., 2 příl.

Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C., Wignacourt, J.P. (1999): Microchemical investigations of dust emitted by lead smelter. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1334-1339.

Speight, J.G. (2005): Lange's Handbook of chemistry (16th edition). McGraw-Hill, 1572 str.

Státní zdravotní ústav Praha (1995): Integrovaný program zdraví a životní prostředí v České Republice (1992-1994) *Závěrečná zpráva. Program snížení expozice olova ze životního prostředí u dětí žijících v kontaminované oblasti.*, 28 str, 26 příl.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H. (2000): Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.*, **107**, 377-389.

Stillings, L.L., Drever, J.I., Brantley, S.L., Sun, Y., Oxburgh, R. (1996): Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8mM oxalic acid. *Chem. Geol.*, **132**, 79-89.

Ström, L. (1997): Root exudation of organic acids: importance to nutrient availability and the calcifuge and calcicole behaviour of plants. *Oikos*, **80**, 459-466.

Tan, K.H. (1998): Principles of soil chemistry. CRC Press, Technology & Industrial Arts, 521 str.

Van Hees, P.A.W., Andersson, A.M.T., Lundström, U.S. (1996): Separation of organic low molecular weight aluminium complexes in soil solution by liquid chromatography. *Chemosphere*, **33**, 1951-1966.

Vaněk, A. (2003): Chemické formy olova v půdách silně kontaminovaných metalurgií. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných surovin PřF UK, Praha, 41 str., 2 příl.

Weng, L., Fest, E.P.M.J., Fillius, J., Temminghoff, E.J.M., Riemsdijk, van W.H. (2002): Transport of humic and fulvic acids in relation to metal mobility in a copper-contaminated acid sandy soil. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1699-1704.

Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů.

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých zákonů.

Vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu.

Vyhláška č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů).

Vyhláška č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

**Intenetové zdroje:**

[www.kovopb.cz](http://www.kovopb.cz), 4.11.2006

[http://www.kovopb.cz/cz/ekologie\\_i.html#cena](http://www.kovopb.cz/cz/ekologie_i.html#cena), 5.11.2006

<http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf>, 10.12.2006

[http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s\\_pm\\_index.html](http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_index.html), 10.12.2006

<http://www.env.cz/>, 11.12.2006

[http://www.europarl.europa.eu/registre/docs\\_autres\\_institutions/commission\\_europeenne/sec/2004/1713/COM\\_SEC\(2004\)1713\\_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/registre/docs_autres_institutions/commission_europeenne/sec/2004/1713/COM_SEC(2004)1713_EN.pdf), 11.12.2006

[http://www.cameca.com/html/epma\\_technique.html](http://www.cameca.com/html/epma_technique.html) 11.6.2007

